

(19) Korea patent office (KR) Unexamined Patent
Publication (A)

(51) Int. Cl. 6 H01M 4/06

Registration No	KR2001-0110680.
Application No	10-2001-7012124
Application Date	24/09/2001
Publication Date	13/12/2001
Translation paper submission date	24/09/2001
Priority Claims	JP-P-1999-00081260
Priority Claims	JP-P-1999-00307867
International Application Number	PCT/JP2000/01835
International Application Date	24/03/2000
International Publication Number	WO 2000/58536
International Publication Date	05/10/2000
Designated Country	
Designated Country -	
Designated Country	
Designated Country	
Agent	Sang-Gu Ha Yeong-Uk Ha
Inventor	ENDO Morinobu
Applicant	SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA OHASHI, Mitsuo
Examination	ItEum
Title of Invention	CARBON FIBER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME ANDELECTRODE FOR CELL

* Legal Status

Date of request for an examination	20010924
Notification date of refusal decision	00000000
Final disposal of an application	registration
Date of final disposal of an application	20040119

Patent registration number	1004288990000
Date of registration	20040413
Number of opposition against the grant of a patent	
Date of opposition against the grant of a patent	00000000
Number of trial against decision to refuse	
Date of requesting trial against decision to refuse	
Date of extinction of right	

Abstract

Lc is the minute carbon fiber of the highly crystalline less than 40nm and the minute carbon fiber containing the boron within the crystallization of a fiber it is satisfied moreover, the $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ ((among an equation, ϕ is the diameter of the carbon fiber.) the layer face space (d_{002}) found due to the X-ray diffraction is in range of 0.335~0.34nm Å it is the diameter of the fiber 1 μm or less. The minute carbon fiber has the minute carbon fiber which the vapor deposition, the arc discharge method, the laser method etc. are manufactured with the vapor deposition, the arc discharge method, the laser method etc. as the raw material. And it adds the boron or the boron compound in this. It compresses and it preferably preferables the volumetric density over 0.05g / cm^3 . It can manufacture by heat-treating this in a temperature more than 2000 $^{\circ}\text{C}$.

Representative Drawing(s)

Fig. 1

Description

Figure 1 is a graph showing a relation with the interplanar distance of the diameter of the fiber of the fine carbon fiber and graphite crystallization.

Figure 2 is a cross-sectional view of the apparatus for measuring the pulverulent resistance of the present invention.

As to 「the minute carbon fiber」 at the present invention, generally the vapor deposition by the pyrolysis of the hydrocarbon is manufactured with the vapor deposition by the pyrolysis of the hydrocarbon. (JP7-150419 A, JP5-321039 A, JP60-215816 A, JP61-70014 A, 5-36521 A gazette, 3-61768 A gazette etc) As to the fiber, generally a diameter is about 5 with O O. But if a diameter is 0.01 μm or greater, the carbon nanotube or the nano-carbon fiber having the concentrically like the carbon fiber of the vapor deposition, and a structure on the annual ring is included.

As to the minute carbon fiber, use as the filler including a metal, a resin, the ceramics etc. is proposed. Particularly, recently, the power generation of the portable equipment including the small mobile telephone, the video camera, the notebook computer etc. is remarkable. A demand from the small secondary battery including the Li ion secondary battery (the Li battery) is drastically extended as the power source used in that. An use as the filler of the battery is examined.

Generally the carbon material for cathode used for the electrode of the Li battery is the various hard carbon, mesoporous carbon microbeads (MCMB), mesophase pitch carbon fiber (MPCF), artificial graphite, all kinds of the cokeses, moreover, the natural graphite etc. Moreover, it is proposed to add the carbon fiber or the vapor grown carbon fiber including a pitch-based etc. in these cathode materials. And in an anode, the graphite differentiation or the carbon black etc. are used as the electric conduction endowment material.

As to the cathode of the Li battery, the intercalation (insertion) and deintercalation (emission) of the lithium ion are performed in a charging/discharging. The graphite the layer structure. It is easy to be generated the reaction (an intercalation) which it inserts while the reactant (for example, Li) pushes an inter-layer. The product in which the reactant enters an inter-layer is done as the intercalation compounds (Graphite Intercalation Compounds). Moreover, this intercalation compounds a reactant the emission (A deintercalation) and it is facilitated, it returns to the original graphite. The minute carbon fiber is a conductivity, or the material in which the thermal conductance is excellent. And it retains moreover, the intercalation capability. Therefore it does not have the things which lowers the capacity of a battery although it adds. It paid attention as the additive of the cathode material.

In the making high capacity of the Li battery, it is a best to raise this intercalation capability. In order to raise the intercalation capability, generally it is necessary to have to enhance the degree of graphitization of the carbon material, that is, a crystalline. It is the same about the minute carbon fiber.

It is preferable that the cathode of the lead accumulator, original, the conductivity is comprised of bad material. It can add the carbon material including the carbon black, the black lead corpuscle, the carbon fiber etc. in order to improve the conductivity of the cathode. The conductivity is this case high. In order that the crystalline of this carbon material is improved, the graphitizing method processed as an ordinarily, and the high temperature is used.

In the meantime, as to especially, the minute carbon fiber in which the average fiber diameter is small like $1\mu\text{m}$ or less, the volumetric density is small and the filling ability is not improved. Therefore if it adds this carbon fiber among an electrode with bulk, the density electrode is degraded. Therefore, generally, preferably it is not added less than 20 mass % about 10 mass % or less. Consequently, the attempt which is regarded because of the big addition effect expecting even if improving a crystalline about this fiber, and improves the crystalline of the minute carbon fiber is not examined except for heat-treating in the high temperature.

Consequently, the have minute carbon fiber in which it was *** and the crystalline layer face space (d002) found due to the X-ray diffraction was bigger than 3.385 \AA . A crystalline particularly did not develop.

Moreover, according to the demand of the making high capacity, in order to charge and discharge the current of the bulk, the material in which the electric resistance of an electrode is low is required.

In order that the resistance of an electrode is dropt, the addition of all kinds of the challenges the granting ash are considered. However, it is known that the filler of the fiber material the vapor grown carbon fiber to the main part is effective, minute with 1) fiber material have the aspect ratio more than 100 reason for the . And the thing , and 2) vapor grown carbon fiber that the conduction path is long a crystalline is good. The conductivity is excellent.

3) It has the charge-discharge capacity the vapor grown carbon fiber itself. And it is an etc. not to cause the degradation of the capacity of the Li battery although it adds.

But in case the conductivity of the fine fiber material having a diameter less than $1\mu\text{m}$ which conventionally came into the market evaluated in the density state of the 0.8g/cm^3 , $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ was a limit as the pulverulent resistance. And a limit did not have the material having the resistance lower than this.

If the crystalline of the cathode material is improved for the improvement of charge and discharge capacity of the recent battery and the capacity is raised, the material in which the discharge capacity is high is required about the cathode material, moreover, an additive. Therefore, it is by no means necessary to have to raise a crystalline about the carbon materials of the additive.

So, it examined to raise the thermal annealing temperature to the high temperature of 3200°C on the need to raise the crystalline of the minute carbon fiber and improve a crystalline.

But although a diameter is the minute carbon fiber (vapor grown carbon fiber) of about $0.15\mu\text{m}$ heated with a temperature more than 3000°C , it was impossible to the lattice constant of the layer face space (d002) what made smaller than 0.3385nm .

At the same time, a cm was a limit about the conductivity as the pulverulent resistance when a density was 0.8g/cm^3 with $0.01\Omega\cdot\text{cm}$. Therefore, a crystallization more develops and the thing of the low resistance is required.

As to the reason, the vapor grown carbon fiber is regarded to be the special structure sharp-edged tool because which the diameter of the fiber very goes, additionally has the hollow phase or *** one part in the crystallization of a concentrically on the central part. Moreover, as it is near to the central part if the diameter of the fiber becomes more slender like 1 sub-micron, it is structurally difficult to roll the hexagonal hole plane of the carbon with the small diameter with a cylindrical and put. It is regarded to be difficult to crystallize. Therefore, the value of a d002 depends on the diameter of the fiber. For example, in a diameter is the fiber of about $0.15\mu\text{m}$, 0.3420nm was a limit in 0.3385nm , and $0.05\mu\text{m}$ in 0.3400nm , and about $0.02\mu\text{m}$ in 0.3415nm , and about $0.01\mu\text{m}$ or less. In the fiber of about $0.15\mu\text{m}$ than a this, the interplanar distance of a d002 about 0.3385nm was a limit. It made a d002 smaller than this even if it heated over 3000°C .

Therefore, a crystalline is enhanced. It is insufficient to the thermal process in order to make a d002 smaller than 0.3385nm . The method for the separate method adding and improving a crystalline has to be developed.

An object of the present invention is to provide the electrode for battery it has the high crystalline which it does not obtain a convention, and which is a thing and the fiber developing the minute carbon fiber in which moreover, the conductivity is good a filler, and in which a performance is more high.

This application is the application insisting the priority which it is based on US60/145,266 A filed with Intellectual property office on 1999 year July 26.

The present invention relates to the minute carbon fiber (the fibrous carbon of the coil shape carbon fiber, vapor grown carbon fiber, whisker shape carbon fiber, the extension carbon fiber etc is included) which is used as moreover, the filler material including the characteristic improvement material of all kinds of the batteries etc. it is and, the electron emission material for the FED (field emission display) it is the filler material which it uses it improves the conductivity or the thermal conductance a metal, a resin, and the ceramics extrinsic various kinds material adds and a method of manufacture thereof. Moreover, it relates to the electrode for battery adding the minute carbon fiber in the dry cell, the Pb storage battery, and the anode of all kinds of the batteries including the capacitor or the recent Li ion secondary battery or the cathode and re-elects the improvement of charge and discharge capacity, and the intensity of the plate.

Example 1

The present invention relates to the minute carbon fiber, and it is the carbon fiber containing the carbon fiber and boron of the highly crystalline which it did not obtain a convention. The conductivity or the thermal conductance is excellent since being the highly crystalline. And it is excellent as a filler including a resin, the ceramics, a metal etc.

Particularly, although the amount of addition is less since being minute if it adds as the filler of the electrode of a battery or a capacitor, the diffusion efficiency is high. The big effect is obtained. Moreover, as to the minute carbon fiber of the present invention, the intercalation capability of the lithium ion is big. Even if it is the little amount of addition, it can enhance the discharge capacity.

Example 2

A crystalline is good. More preferably, the layer face space (d002) of the carbon crystallization which the minute carbon fiber of the present invention finds due to the X-ray diffraction the thickness (Lc) of C axial of 0.335~0.342nm, the crystal plane is 32nm or less less than 400nm.

Figure 1 is a graph showing as a function of the diameter of the fiber the interplanar distance (d002) is measured about the thing which does not handle the boron processing about the carbon fiber in which these inventors are minute and the thing handling the boron processing. It is greater than the interplanar distance (d002) which is shown in the $d002 = 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ (among an equation, ϕ is the diameter of the carbon fiber.) not to handle the boron processing. However, is materially smaller than the interplanar distance (d002) which is shown in a transplant. What boron-processes. Therefore, preferably the minute carbon fiber of the present invention can prescribe with the $d002 < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$ to have the $d002 < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$, and the interplanar distance (d002) which more preferably, is shown in the $d002 < 0.3441 - 0.0028 (\log \phi)$ (among these types, ϕ is the diameter of the carbon fiber.).

And in the review of these inventors, it made smaller than the layer face space (d002) = 0.3448 = 0.0028 (log ϕ) of the carbon crystallization which did not boron-process and showed in fig. 1. However, it can not boron-process and that kind of the small d002 can be realized for example. And yet, that does not lose a meaning as the invention of the thing which is according to due to the special processing or can obtain readily the minute carbon fiber holding the small layer face space (d002) of in range of the present invention by according to the present invention boron-processing from the possible thing with the realization or the control of the or difficult condition.

Moreover, as the carbon fiber in which the present invention is minute, the carbon fiber containing the boron can be given. Among the crystallization of the carbon (the graphite), the boron among the carbon fiber exists between the crystalline layer. And the boron among the carbon fiber exists as moreover, the grain boundary as an impurity in other words.

The carbon fiber containing the boron within the crystallization of the present invention is the new. And the value of Lc and d002 is not restricted to the range described in the above. However, preferably it contains the boron. Moreover, the value of Lc and d002 is the thing of the range described in the above.

The boron is contained. And moreover, the peak half value width of the spectrum of 1580cm⁻¹ of moreover, the value of Lc and d002 the fiber of the range described in the above makes R value (the ratio (R) = ID / IG of the absorption intensity (ID) of the absorption intensity (IG) of 1580cm⁻¹ and 1360cm⁻¹) of the Raman absorption spectrum small over 0.5 to 20~40cm⁻¹.

As to these fibers, preferably a diameter is desirable over 10 so that 0.01~1 μ m, and the aspect ratio make have a function as a fiber. More preferably, it is 50 or greater.

The intensity of a fiber is weak if the diameter of the fiber is the $0.01\mu\text{m}$ less than. The cut of a fiber etc. is many in case of using as a filler including the battery suspension electrode or the resin etc. It is easy that a function as a fiber is damaged. In the meantime, the number of fiber it becomes thick it makes the addition rate (mass %) as a filler a fiber fixed is decreased. And the function of a fiber as a filler is not enough displayed. Moreover, for example, in the carbon electrode as the battery suspension cathode material, the kernel of the graphite is included. However, it is difficult that a fiber enters through the , immigrant if a fiber is thick. And the productivity of the fiber itself is remarkably degraded if the diameter of the fiber is thicker than $1\mu\text{m}$. Therefore, it becomes the cost with *** A-frame. As to the diameter of the fiber from such thing, $1\mu\text{m}$ or less is desirable. Moreover, the $0.5\mu\text{m}$ or less is more desirable.

The length of a fiber specially does not have a limit. The limit inferior the length determined from the limit inferior of the aspect ratio (the diameter of the length of fiber / fiber) is desirable. If the length of a fiber overly draws, it gets entangled of a fiber, a problem is generated in a dispersibility as a filler with an etc. Therefore as to the high limit, $400\mu\text{m}$ is desirable. More preferably, it is $100\mu\text{m}$. Therefore, for example, in case of the aspect ratio is 50 or greater, a diameter of the diameter of the fiber the length of fiber as to a length, is desirable in 1 over $0.5\mu\text{m}$ in $0.1\mu\text{m}$ over $5\mu\text{m}$ with O O. Preferably, more preferably, the high limit is *** $100\mu\text{m}$ with $400\mu\text{m}$.

As to the minute carbon fiber of the above-described highly crystalline of the present invention, by heat-treating the minute carbon fiber under the presence of the boron compound, it can manufacture. It does not intend to be placed under restraint of a theory but the boron enters according to such thermal process inside the carbon fiber. It can do with the catalytic action that the minute carbon fiber of the highly crystalline of the present invention is manufactured.

Generally preferably the minute content of the boron among the carbon fiber which is effective for the compaction purification is by $0.1\sim 3$ mass % $0.2\sim 3$ mass %. But the boron is good if the boron exists in the crystallization of the fiber in the thermal process in the fibre bundle. After it makes high crystal, the boron volatilizes with the etc. which more processes the fiber of the obtained highly crystalline as the high temperature. It has no relation even if a concentration is decreased than the amount of addition.

Next, it illustrates about the manufacturing method of the minute carbon fiber of the present invention.

(the carbon fiber as the starting raw material)

As to the manufacturing method of the present invention, the carbon fiber which it is done by starting raw material can use the minute carbon fiber grown with the pyrolysis of the organic compound including the benzene etc. in the weather. For example, it can manufacture with the method of above-described JP7-150419 A, JP5-321039 A, JP60-215816 A, JP61-70014 A, 5-36521 A gazette, 3-61768 A gazette etc. Moreover, if the diameter of the fiber is over with O OI. μm , it can use the minute carbon nanotube or the fiber material called the nano-carbon fiber. Having the same annual ring structure. Therefore, it can use about the carbon nanotube manufactured by the laser method etc. of the arc discharge method or the multiplet structure, the nano-carbon fiber etc.

The ultrafine particle which it is based on the transition metal or compound, *** seeded about the manufacturing process of the minute carbon fiber by the vapor phase epitaxy for example, the transition metal or the compound, for example, the iron, the nickel, the cobalt, including, the metal nanopowder or the ferrocene etc. is used. The nanopowder or the ultrafine particle of these seeds is formed on the top of the substrate. The carrier gas of the hydrogen lamp is arbitrarily supplied to this with the carbon source in the weather. It dissolves under the high temperature. About 1 or the minute carbon fiber described in the above grows the nanopowder or the ultrafine particle as the seed with the diameter of the fiber $0/6$ OI. μm . It may be acceptable that as the formation method of the seed, it has a method etc. Creates the corpuscle of the iron or the compound in the floating state by using the method, for coating with the seed particle dispersed solution or the seed original solution on the substrate (it is good even if the inner wall of the heating furnace is decided on to a substrate) and being dry and spreading the method, for forming a ferrocene etc. and forming moreover, a ferrocene etc. the seed forms on the substrate surface in this way. Besides, the seed does to the fluidized bed.

Moreover, as described above, it may be acceptable that in the state, the minute carbon fiber produced to the vapor phase epitaxy reacts and the tar or the low boiling point substance which at the same time, it produces with the reaction absorbs onto the surface of the earthquake-proof *** groan with large amount. The corpuscle of the iron in which moreover, an activity is high exists. Therefore in order to manage to be like that, it supplies to the thermal process.

But it is seen that according to the review of this inventor, the improvement of enough crystalline as to the minute carbon fiber, is not requested to the thermal process. So, it examined about catalyst (A preparation, and an additive) of the compaction purification. B, al, be, si etc were regarded as a catalyst. However, particularly the boron (B) was effective. The boron is added about the normal carbonaceous material and it heat-treats. It is differently examined to enhance a crystalline. (「The carbon」 1996, the No.172,89 ~94 page, JP3-245458 A, JP5-251080 A, JP5-266880 A, JP7-73898 A, JP8-31422 A, JP8-306359 A, JP9-63584 A, JP9-63585 A).

But it so far does not have the example in which a diameter introduces the boron about the minute vapor grown carbon fiber less than $1\mu\text{m}$ and improving a characteristic. As shown in reason for the a, below, it had the structure in which a fiber was special. And the structure was due to be regarded because of expecting the normal carbon material and similar catalytic effect.

That is, the vapor grown carbon fiber is the fiber of the long wave shape in which the crystalline structure of the cross section of a fiber develops into a concentrically. The length of a fiber is different according to the fabrication condition. However, an example is difficult that it specifically prescribes because of divided not only the simple fiber bay but also the fiber mostly existing in the fiber of the diameter of about 1 with O O. However, it is a most to result measuring the straight piece to be the scanning type electron microscope that it has an average over at least, $5\mu\text{m}$. Moreover, this fiber includes the minute fiber which is additionally cracked from the long fiber. Therefore it is the short fiber of about $5\mu\text{m}$ as well as the long fiber. And yet, at least, the size is easy over the $10\mu\text{m}$ to consist of the big Pollock shape more than the $100\mu\text{m}$ according to the case. Therefore, generally the volumetric density as an aggregate is small below less than $0,05\text{g} / \text{cm}^3$ with O Olg. Moreover, it has the stereostructure of the floc shape.

The vapor grown carbon fiber has the other peculiar organization with the normal carbon fiber in this way. Therefore, the contact with the graphitization catalyst is difficult. Because of being difficult to uniformly change into boron, it is regarded.

Moreover, in the minute carbon fiber, the carbon crystalline layer was bent in especially, the nearby middle as the diameter of the fiber was minute. It what was if the minute carbon fiber could be maintained in case of making the interplanar distance of the carbon crystallization small and enhancing a crystalline, whether it had the interrogation of any kind of paper whether it was possible to more enhance the crystalline of the *** minute carbon fiber to the boron.

But these inventors examined in earnest. Then, by using the boron as the catalyst (preparation), it could realize the compaction purification of the carbon fiber as to the minute carbon fiber manufactured with the vapor deposition.

According to the present invention, it is preferable that the raw material the boron is doped is easy as the minute carbon fiber to dope. A crystallization particularly does not develop. It uses the fiber heat-treated in the anneal bosom, for example, 1500°C or less, or it uses the carbon fiber of the state that more preferably, it does not heat-treat (*** grown). Finally it is thermally processed in the processing (the boridation processing) which uses the catalyst of the boron even if it is the fiber which does not heat-treat to the graphitize temperature. Therefore the thing of the germinal of a crystallization enough can use. The fiber which preferably consists of a temperature more than 2300°C over 2000°C with graphitization treatment cannot be used. However, it does not have the need to graphitize in the least if it thinks on the side of the reduction of the energy. The side which at the same time, makes the catalytic actiou with a graphitization by using rather not to heat-treat is desirable.

It is easy to handle as the fiber in which the raw material is minute. Therefore, a pulverizing, and the to pulverize.

However, thing can be used in advance a pulverizing, and a crushing are sufficient as much as it can mix with the boron or the boron compound. That is, although it does not do the former of the boridation processing to the proper length including a filler etc., finally the former is therefore the filler processing including a pulverizing, a crushing, a classification etc. good for the Hoo which boron treatments. Generally it is obtained to the vapor phase epitaxy to be thick (diameter). It may be acceptable that these consist of the floc shape. Moreover, the raw material fiber is good even if it heat-treats. However, the thermal annealing temperature can less than 1500°C.

(the boron or the boron compound)

The boron or the boron compound used in the boridation processing is not limited specially. However, the thing of the property as follows is suitable. The boridation processing is performed to a temperature more than 2000°C. Therefore the boridation processing is good to use the material, which does not disappear with the decomposition etc. for example, the element phase boron, B2O3, H3BO4, B4C, BN, other boron compound before reaching 2000°C at least.

Generally the amount doping the boron in the carbon is 3 mass % or less. Therefore, the amount of addition of the boron in the combination or the boron compound is adequate as the boron atom conversion in consideration of the reaction rate about the carbon amount less than 10 mass %. Occasionally, the processing costs is easy in the step of the thermal process not only *** quality, with the melting sintering below if there is much used amount of the boron. It becomes stiff, or the textile surface is coated. The filler characteristic is lost increasing the electric resistance.

A porosity is very big the volumetric density is very small the minute carbon fiber (less than the diameter of the fiber 1 μm) has the stereostructure of 3D, and it is easy to take shape the floc shape. Moreover, the boron amount added is difficult to uniformly contact two to the thing which therefore only mixes two less than 10 mass % preferably to be less less than 5 mass %.

In order to be good with efficiency, perform the introduction reaction of the boron, a fiber and boron or the boron compound are well mixed. It uniformly contacts as much as possible. For that, the particle of the boron or the boron compound uses that the grain size is small as much as possible. Moreover, the heavy doped region is partially, partly generated if a particle is big. And it may be caused by of an integralization. Concretely, preferably, more preferably, the particle size is 20 μm or less to the average particle diameter less than 100 μm less than 50 μm .

Moreover, the case of using the boric acid etc. adds as the aqueous solution. The method or the method for disappearing the moisture in the heat history can use. For evaporating the moisture in advance. The boron compound can be uniformly attached after the moisture evaporation in the textile surface if the aqueous solution is uniformly mixed.

Firstly the minute carbon fiber by the vapor deposition referred to, as if the volumetric density dies. It moreover heat-treats this in the aggregate of the manufactured state less than about 0.01 g / cm^3 . The state pulverizes with pulverizing. It is an extent in the regular product distributed with the 0.02~0.08 g. Therefore, as to the minute carbon fiber, in order to heat-treat this because of having many porosity, the productivity not only the thing, in which it is necessary to have the heat treatment brazier in which the capacity is very large and the facility cost is expensive is bad. Therefore, the method for introducing the boron to the efficient method need to be developed to the case of the normal carbon material.

Moreover, in order that the introduction reaction of the boron is efficiently reacted, the contact of the boron and carbon need to be enough maintained. For that, it mixes to homogenize both sides. It enough contacts. Moreover, in the process of the thermal process, both sides separate. A concentration does not flow.

A fiber and boron or the boron compound are uniformly mixed for that. It can heat-treat at the state. However, preferably it highly densifies. Moreover, the state is done as much as possible and it heat-treats. As the

desirable method, after both material is mixed with a pre-baking in the present invention, a pressure is added to a mixture and it compresses. It highly densifies and it settles.

Firstly, as to the mixing of a fiber and boron or the boron compound, a method is good if it can maintain an uniformity. As a mixer, it is *** good with mixer. However, comes into the market the minute carbon fiber is easy to consist of the floc shape. Therefore in order to pulverize this, this is desirable than the thing rear side in which a chopper is adhered of the henschel mixer type. It may be acceptable that as to the raw material fiber used, the thing of the herbs which is manufactured firstly as if it referred is the processed product at a temperature less than 1500°C of the fiber. Area, the method for mixing the thing of the herbs economically manufactured through a performance is desirable.

It is the method for highly densifying the mixture of the carbon fiber and boron or the boron compound and settling that both sides separate in order not to be easy. The molding method, and the granulation method, or the mixture are put in into a crucible and it narrows down to the fixed shape. A method including a method etc. for filling is good. Moreover, it may be acceptable that in case of the molding method, the shape of the molding product the original shape is a shape including the cylindrical shape, the sheet form or the cuboid etc.

It highly densifies. Preferably the fixed volumetric density of the mixture is over over the 0.05g / cm³ with 0.06 g.

After a mixture is compressed and it does to the molding product, a volume is a bit expanded if a pressure is opened. A pressure has the task in which the volumetric density goes down. However, the volumetric density of an immobilization after the pressure opening becomes the volumetric density in the compression the case over the 0.05g / cm³. Moreover, a fiber is put in into the use of an instrument. Even in that case, in order that the process efficiency is raised, by using a platen etc., it compresses so that the volumetric density be over the 0.05g / cm³ or moreover compressing it can heat-treat.

In this way, the boron or the boron compound is added. Next the fiber enhancing moreover, the volumetric density heat-treats.

In order to introduce the boron within the crystallization of the carbon, preferably the necessary processing temperature is 2300°C over 2000°C. The reactivity between the boron and the carbon are bad if the processing temperature is not to 2000°C. The introduction of the boron is difficult. Moreover, it is preferable that a diameter moreover, the crystalline of the carbon is improved the introduction of the boron is promoted with first floor maintains over 2300°C if wants to a d002 in the fiber of about 0.15μm less than 0.3385nm. The high limit of the thermal annealing temperature specially does not have a limit. However, it is about 3200°C from a limit including the apparatus etc.

It may be acceptable that if the heat treatment brazier used is the furnace which preferably can maintain the intended a temperature more than 2300°C, it is good over 2000°C. It is, the arch hand furnace, the resistance furnace, and a apparatus of the high-frequency furnace extrinsic. And it can use the method for directly electrifying in the pulverized body or the molding product and heating according to the case.

As to the mood of the thermal process, preferably the rare gas mood including the argon etc. requires the mood of a non-oxide. As to the time of the thermal process, in the side of the productivity, the possibly short side is desirable. Particularly, it is sintered and it becomes stiff with the long time heating lower-part. Therefore, the production yield grows worse. Therefore, after the temperature of the central part including the molding product etc. reaches to the object temperature, it is adequate as the holding time less than 1 hour.

The d002 of the carbon fiber of the present invention could be done with this processing less than 0.3420nm for the first time. A crystalline could be improved. But more preferably, the Lc (the thickness of the layer of C axial of the crystalline of the carbon by the X-ray analysis method) stayed at 32nm or less less than 40nm. It was evident not to particularly change with the heat processed product which did not add B. If the d002 which the normal graphitizable carbon material graphitized was small, Lc was the common practice to be enlarged.

However, L_c was not enlarged in case of the fiber of about $0.2\mu\text{m}$ of the present invention. It was 40nm or less. And it was on a par with the case which did not add B. That is, a d002 is characterized that it is small. However, L_c does not change.

Moreover, as to the normal vapor grown carbon fiber, according to a heating, the peak of 1580cm^{-1} of the Raman spectrum was raised. The peak of 1360cm^{-1} reduced. That is, R value was small. And at the same time, finally, it fell to about $0.1\sim 0.2$ with a graphitization. However, it was the boron processed product of the present invention. R value was about $0.7\sim 0.8$ over 0.5 .

Moreover, the peak of 1580cm^{-1} was raised. Simultaneously, the half value width became narrow to $20\sim 40\text{cm}^{-1}$.

As it was enhanced of these, the reduction of a d002, and the peak of 1580cm^{-1} , the conductivity was improved. And concretely the value of a cm was gained less than a cm with O O.

But if the fiber which did the pressure molding etc. and which it highly densified heat-treated, a portion sintered. It consisted of the block type like the regular product. Therefore, in the state, an electrode etc. adds, or since it is impossible to use in the electron emission possibility material, the molding product is pulverized. It has no choice but to do as the filler material to the appropriate form.

Consequently, it distributes and in order to be suitable as filler material this block is processed a pulverizing, and a crushing. Simultaneously, the non-fiber water is separated. The filler performance is degraded if it overly pulverizes in a then. A mixing with the electrode material does not go well if moreover, a crushing is insufficient. The addition effect does not come.

In a preferable type, in order that it does as a filler, firstly the thing of the block shape of a post-baking is pulverized with the size less than 2mm. It again pulverizes to the pulverizing device. The pulverizing machine including the ICE crusher or the lot FLEX etc. can be used is commonly used as the pulverizing machine. As the pulverizing device, the pearl Pella lice base or the free pulverizing device, which is the pulverizing device of the impact type moreover, the pulverizing device including a microjet etc. can be used. The classification separating the non-fiber water can perform into the air distribution etc. It is preferable that the grind quantity class condition, is the length of the kind of the pulverizing device or the fiber the filler characteristic is shown the kind is different according to the operation condition is done by the range of $5\sim 400\mu\text{m}$. Preferably, more preferably, the aspect ratio is 50 or greater over 10.

Preferably, more preferably, it is below less than the or more cm^3 the $0.2\text{g} / \text{cm}^3$ less than the or more cm^3 $0.15\text{g} / \text{cm}^3$ with O O. 1 g if this fiber is shown in terms of the volumetric density after the crushing classification. If the volumetric density is over $0.2\text{g} / \text{cm}^3$, because of being thick, it follows and while being shortened, the filler effect of the length of a fiber is degraded like $5\mu\text{m}$ or less. Moreover, if it is smaller than $0.001\text{g} / \text{cm}^3$, it is long. And it becomes inferior to be blocked as a filler. The volumetric density charges a fiber to a container. It vibrates. It is the volume the volumetric density was nearly fixed, when a volume reached and the tapping part blood density saved from the mass.

The minute carbon fiber of the present invention the electrode for battery adds. It can improve the performance of a battery. A battery which need the intercalation capability the conductivity of the electrode plate of the lithium battery, the lead accumulator, the polymer battery, the dry cell etc is improved as a battery can be given. As to the minute carbon fiber of the present invention, a crystalline is excellent. And the conductivity is good. Therefore it can enhance the conductivity of these batteries. In addition, it therefore can increase charge and discharge capacity that the intercalation capability as the carbon material for cathode is big of the lithium battery. Particularly, as to a d002 L_c less than 3.3420nm , is the minute carbon fiber less than 40nm, the effect described in the above is big. However, a crystalline of the value of L_c and d002 likes the carbon fiber of the boron contain for the range outside described in the above in comparison with the minute carbon fiber which does not contain the boron and the conductivity is high. Therefore, it can use as the use described in the above.

As to the amount of addition of the minute carbon fiber of the electrode middle, a range less than 20 mass % over 0.1 mass % is desirable. The charge density of the carbon in an electrode becomes smaller if the amount of addition is enlarged than 20 mass %. Charge and discharge capacity when being done by a battery are degraded. Moreover, the addition effect is less if it is less than those of 0.1 mass %.

It respects to add the minute carbon fiber and be done by an electrode. For example, the cathode of the lithium battery the graphite powder or the meso fuse carbon microbeads (MCMB) etc. are used. However, the carbon fiber and the minute binder are added in this. It enough mixes and a fiber is uniformly dispersed as much as possible.

(embodiment)

Concretely it illustrates with below embodiment. Moreover, an effect as the filler of an electrode is disclosed.

The compaction purification of the minute carbon fiber.

(embodiment 1)

The minute carbon fiber which is the starting raw material again heat-treated the vapor grown carbon fiber obtaining the benzene from the publicly known method (for example, JP7-150419 A) which it thermally decomposed at 1200°C under the presence of the organic compound containing the transition metal. The fiber gathering in this floc shape was pulverized. The volumetric density the 0.02g / cm³, and the length of a fiber was done about to a 10~100μm. As to (A diameter), a most was the 0.5μm below (the average diameter observed in the SEM picture is 0.1~0.2μm) to be thick of a fiber. As to the layer face space (d002) by the X-ray diffraction of this fiber, 3.3407nm, and Lc continued with 5.6nm.

It was the B4C powder of the average particle diameter 15μm at this fiber 2.88kg with 120g addition. It enough mixed to the henschel mixer. This mixture was filled in the graphite crucible of the cylindrical shape of the capacity 50 liter. It compressed and the volumetric density was to the 0.075g / cm³. A lid was covered with compressing to the platen of the graphite. It put the arch hand furnace into the arch hand furnace and it heated. As to the temperature at this time, the heating time to 2900°C, the time consisting of 2900°C is 60 discrimination.

It cooled after the heating processing. A fiber was taken out of a crucible. It pulverized to the VAN mill after pulverizing with about 2mm. Thereafter the non-fiber feature was separated according to the air distribution.

It did not change to be thick of the obtained fiber. However, the length 5~30μm, the volumetric density was the 0.04 g / cm³. The boron content of this fiber, a d002 by the X-ray diffraction, and the value of Lc are shown in the table 1. B4C is not added and the carbon fiber heated is shown in the Comparative Example 1 of the table 1 in the same 2900°C as above statement.

(embodiment 2)

The carbon fiber which it obtained identically with the embodiment 1 was pulverized. It and then pulverized and the volumetric density was to the 0.05g / cm³. The length of the fiber at this time was 0.06μm to the average diameter observed to the SEM picture with the most 10~50μm to be thick. The B4C 6g of the average particle diameter 10μm was added in this fiber 150g. It enough mixed to the henschel mixer. This mixture was mounted to a molder on a cylinder. It pressurized and it molded to the cylindrical body of the diameter 150mm. The volumetric density after a molding was 0.087g / cm³.

The graphite was put in the graphitization furnace which it was done by the heating element and this molding product was heated at 2800°C among the argon air current with 60 discrimination.

The molding product was taken out after the heating processing. It simply pulverized with an induction less than 2mm. Moreover, it pulverized to the VAN mill. The volumetric density of B dope bosom gained with the air distribution reliability of cocoon was with O O. The length of the fiber at this time was mostly 5~20 μ m.

The boron content of this fiber, a d002 by the X-ray diffraction, and the value of Lc are shown in the table 1. B4C is not added and the carbon fiber heated in 2800°C is shown in the comparative example 2 of the table 1 like above statement.

(embodiment 3)

The minute carbon fiber which is the starting raw material did not heat-treat this carbon fiber obtaining the benzene from the publicly known method for thermally decomposing under the presence of the organic compound containing the same transition metal as the embodiment 1 and it like that pulverized. It the volumetric density to 0.01g / cm^3 . A most was 0.13 μ m or less to be thick of a fiber. The B4C 8g of the average particle diameter 19 μ m was added in this fiber 200g. It enough mixed to the henschel mixer. This mixture was mounted to the molder of the cylindrical shape. It pressurized and it molded to the cylindrical body of the diameter 150mm. The volumetric density after a molding was 0.07g / cm^3 .

The graphite was put into the graphitization which it was done by the heating element and this molding product was heated in 2800°C among the argon air current with 60 minutes .

It was the molding product in after the heating processing. It simply pulverized in an induction less than 2 mm. Moreover, it pulverized to the VAN mill. The volumetric density of the boron dope bosom which was the air distribution and was obtained was 0.03g / cm^3 .

The boron content of this fiber, a d002 by the X-ray diffraction, and the value of Lc are shown in the table 1. B4C is not added and the carbon fiber heated in 2800°C is shown in the comparative example 3 of the table 1 like above statement.

(embodiment 4)

The carbon fiber which did like the embodiment 1 and obtained was pulverized. It and then pulverized and the volumetric density was to 0.02g / cm^3 . The length of the fiber at this time was medially about 0.04 μ m with the most 10~50 μ m to be thick. The B4C 120g of the average particle diameter 15 μ m was added in this fiber 3000g. It enough mixed to the henschel mixer. This mixture was filled in the inside diameter 100mm, and the graphite crucible of the inner depth 150mm with 88g. The volumetric density at this time was the 0.08g / cm^3 .

A lid was covered on this crucible and it put in the carbon resistance furnace and it heated in the argon air current inside, and 2800°C with 60 discrimination.

The molding product was taken out after the heating processing. It simply pulverized in an induction less than 2mm. Moreover, it pulverized to the VAN mill. The obtained air distribution reliability of cocoon , and the volumetric density of the boron (B) dope bosom were the 0.04g / cm^3 . Moreover, it is seen that the boron of 1.02% is introduced from the analyzed result of the boron among the crystallization of a fiber. Similarly, a d002, and the measured value of Lc are shown for the table 1. (d002=0.3395nm, Lc=25.4nm) .And, in the process of being the same, the d002 which it confronts not to add B4C, and the value of Lc are shown in the comparative example 4 of the table 1. (d002=0.3405, Lc=21.6nm).

Next, the pulverulent resistance of the obtained fiber was measured. The method of measurement is the method which it shows after this inventor develops.

As to this measurement cell, as shown in Figure 2, a depth is made of the 10mm×50mm angular of the

compressive load (2) for the cell (4) of 100mm and indentation and acceptor (3). The pulverized body of the predetermined amount is put into a cell. A pressure is added from the top to the compressive load (2) and the pulverized body is compressed.

And while a pressure and volume are measured, the current 100mA is split from the electrode (1) installed in the direction of a perpendicularity and consecutive pressurization direction. The voltage (E) (V) between 10mm of the measurement jack (6) coming from an acceptor of 2 is read. The resistance value (R) $\Omega \cdot \text{cm}$ is calculated from the equation of below.

$$R = E / 100 (\Omega \cdot \text{cm})$$

The pulverulent resistance is different by a density. Therefore the evaluation compares to the value of the regular density. In this measurement, it compares to the value when the pulverized body density is 0.8 / cm^3 .

This result is shown in the table 2.

The d002 of the product at this time was measured. Then, 0.3395nm, Lc was 25.4.

And in the process of being the same for a reference, the resistance value which it confronts not to add B4C is shown in the comparative example 9 of the table 2.

(embodiment 5)

The thing of the 0.2 μm in which a diameter was large with the vapor grown carbon fiber by the Holotrichia like the embodiment 1 than the embodiment 4 was heat-treated in 1300°C and it pulverized and the volumetric density was to the 0.05g / cc. The B4C 6g of the average particle diameter 10 μm was injected in this fiber 150g by the henschel mixer and it mixed. The inside diameter used a cylinder and pressure device of 150 ϕ × 400mm a dyad and it molded to the cylindrical body of 150 ϕ × 100mm. The volumetric density at this time was 0.030g / cm^3 . However, it filled this in a cylinder. In that way it compressed to the 0.08g / cm^3 .

This molding product was put in the graphitization furnace the graphite heater to the heating element and it heated to the ramp-up rate 15°C / min in the argon atmosphere. The heating temperature at this time was 2800°C.

A post-baking, and a fiber were taken out. It lightly pulverized in an induction less than 4mm. Moreover, it was the 0.03g / cm^3 , a crushing, and the volumetric density after a classification could know as the VAN mill from moreover, the analyzed result of the boron to could introduce the boron of 0.93% in the crystallization of a fiber.

The resistance of the obtained pulverized body is shown in the table 2.

At the same time, the d002 of the embodiment 5 was joined and it showed. However, the degradation like the embodiment 4 was seen. Moreover, Lc was 29.9nm. And the d002, Lc which it confronts not to add B4C in the process of being identical in order to refer is shown in the comparative example 5 of the table 1.

The confirmation of the filler effect.

(embodiment 6)

In order that it examined whether the pulverulent resistance when adding this fiber in the carbonaceous material for a cathode could be really degraded, the present invention bosom of the embodiment 4 was added in the graphite particle (average 10 μm) of the marketing. The relation of the pulverulent resistance and amount of

addition was measured and it saved. Moreover, the relation of the pulverulent resistance and the amount of addition when adding the fiber in which B of the comparative example 3 was not added was measured and it saved.

When a fiber is not added, 3% addition, 5% addition, and each resistance when being 10% addition are shown in the table 3. And the method of measurement of the pulverulent resistance is the embodiment 4 and likeness. However, the volumetric density in a measurement is desirable to compare to an electrode and the equivalent density. Therefore it is the resistance value when being the density of 1.5 g / cm^3 .

Next, the embodiment as the electrode of the lithium battery of the fiber described in the above is shown.

(embodiment 7)

Firstly, an electrode was comprised of the fiber itself (100%). An effect by the fiber of the present invention was investigated.

The PVDF (*** all-right) was added by 3 mass % in above statement example 1, 2 and 3, the Comparative Example 1, and the fiber of 2 and 3. It compressed on the nickel mesh and it did to the functional pole (cathode). The Li metal was to the object pole and the performance of a battery was measured. As to an electrolyte, the combination ratio of both sides of the ethylene carbonate (EC) dissolving the LiPF₆ of the Gram formula weight and diethyl carbonate (DEC) used the solvent of 1:1 as the volume ratio. The electric current density in the evaluation of a battery did to the 0.2 mA / g/6 .

Result measuring the discharge capacity of these batteries are shown in the table 4.

Next, the embodiment of the electrode adding this fiber is shown.

(embodiment 8)

In the carbon material in which it becomes the cathode material of an electrode, the graphitized particle heat-treating the pitch coke in 3000°C of the average particle diameter $16 \mu\text{m}$ was used. This graphitized particle used in the thermal process (G1) not to add the boron added the boron. The boron content of GB is 0.98 mass %.

The plate added respective 5 mass % the fiber of the embodiment 1 or the Comparative Example 1 in the singleness of these GBs or G1 and GB or G1. Therefore it added PVDF of 3 mass % and it made slurry. It compressed on the nickel mesh and it made. An electrolyte, and the object pole and electric current density did like an example. The measurement result of the discharge capacity is shown in the table 4. The reference example 1 and 2 independently, singly comprise an electrode GB, G1 described in the above. According to the rate the discharge capacity of the discharge capacity of G1 or GB 95 mass % and carbon fiber 5 mass %, the calculation value of the discharge capacity among the table adds up to a falsely.

As seen from the table 4, the minute carbon fiber was added in the carbon material in which the cathode material was. If it was done by the electrode (cathode) of the lithium battery, it was proven that the discharge capacity was higher than the value calculated from the discharge capacity which the cathode material and the minute carbon fiber itself had. Particularly, the boron is added as the minute carbon fiber. It processes in the high temperature. Especially, this effect is high in case of the fiber enhancing a crystalline. That is, if the minute carbon fiber which was boron contained in the carbon material of the cathode material was added, a reason was not exact. However, a reason clearly had the synergistic effect. A reason was clarified in case of especially, the minute carbon fiber of the highly crystalline that it had the notable synergistic effect.

Scope of Claims

Claim 1 :

The minute carbon fiber wherein the diameter of the fiber is $1\mu\text{m}$ or less; the layer face space (d_{002}) of the carbon found due to moreover, the X-ray diffraction is in range of $0.335\sim 0.342\text{nm}$ and it is satisfied moreover, the $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ (among an equation, ϕ is the diameter of the carbon fiber.); and the thickness (L_c) of C axial of a crystallization is 40nm or less.

Claim 2 :

The minute carbon fiber of claim 1, wherein the layer face space (d_{002}) of the carbon is satisfied the $d_{002} < 0.3444 - 0.0028 (\log \phi)$.

Claim 3 :

The minute carbon fiber of claim 1, wherein the peak half value width of the spectrum of 1580cm^{-1} of R value of the Raman spectrum is $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ over 0.5 .

Claim 4 :

The minute carbon fiber containing moreover, the boron within the crystallization of the carbon fiber the diameter of the fiber is $1\mu\text{m}$ or less.

Claim 5 :

The minute carbon fiber of any one of claims 1 through 3, wherein the boron is contained within the crystallization of the carbon fiber.

Claim 6 :

The minute carbon fiber of claim 5, wherein the content of the boron is $0.1\sim 3$ mass %.

Claim 7 :

The minute carbon fiber of claim 5, wherein 1, and the aspect ratio of the carbon fiber is 10 or greater with the diameter $0/6$ $0/1$.

Claim 8 :

The minute carbon fiber of claim 7, wherein the pulverulent resistance of the vertical direction is $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ or less about the pressurization direction when pressurizing to the density $0.8\text{g} / \text{cm}^3$.

Claim 9 :

The minute carbon fiber of claim 5, wherein it is the carbon fiber in which the carbon fiber is manufactured by the vapor deposition.

Claim 10 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber wherein the boron or the boron compound is added in the minute carbon fiber less than the diameter of the fiber $1\mu\text{m}$; and the minute carbon fiber is heat-treated in a temperature more than 2000°C .

Claim 11 :

A manufacturing method of the carbon fiber comprising the steps of: adding the boron or the boron compound in the minute carbon fiber less than the diameter of the fiber $1\mu\text{m}$; doing the volumetric density of the minute carbon fiber over the $0.05\text{g} / \text{cm}^3$; and it heat-treats the minute carbon fiber as described above in a temperature more than 2000°C while sustaining the volumetric density.

Claim 12 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber of claim 10 or 11, wherein the amount of addition of the boron or the boron compound is 0.1~10 mass % as the boron atom about the carbon fiber.

Claim 13 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber of claim 12, wherein the boron or the minute carbon fiber adding the boron compound is 1, and the carbon fiber more than the aspect ratio 10 with the diameter $O/6 O$.

Claim 14 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber of claim 13, wherein the boron or the minute carbon fiber adding the boron compound is the carbon fiber by the vapor deposition.

Claim 15 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber of claim 14, wherein it is the sintered product in which the minute carbon fiber as described above of the boron or the pre-baking adding the boron compound performs the thermal process to the vapor deposition after the growth.

Claim 16 :

The manufacturing method of the minute carbon fiber of claim 14, wherein it is the non-plastic product in which the minute carbon fiber as described above of the boron or the pre-baking adding the boron compound does not perform the thermal process to the vapor deposition after the growth.

Claim 17 :

The electrode for battery of any one of claims 1 through 3, wherein the written and minute carbon fiber is contained.

Claim 18 :

The electrode for battery of claim 5, wherein the written and minute carbon fiber is contained.

Claim 19 :

The electrode for battery of claim 6 or 7, wherein the written and minute carbon fiber is contained.

Claim 20 :

The electrode for battery of claim 8 or 9, wherein the written and minute carbon fiber is contained.

Claim 21 :

The electrode for battery of claim 17, wherein the content of the minute carbon fiber is 0.1~20 mass %.

Claim 22 :

The electrode for battery of claim 18, wherein the content of the minute carbon fiber is 0.1~20 mass %.

Claim 23 :

The electrode for battery of claim 19, wherein the content of the minute carbon fiber is 0.1~20 mass %.

Claim 24 :

The electrode for battery of claim 20, wherein the content of the minute carbon fiber is 0.1~20 mass %.

Fig. 1

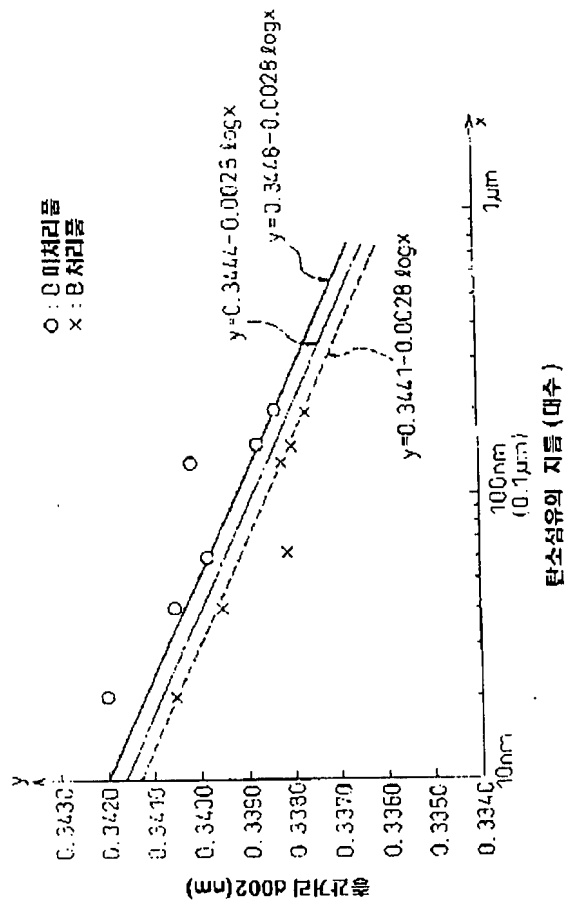
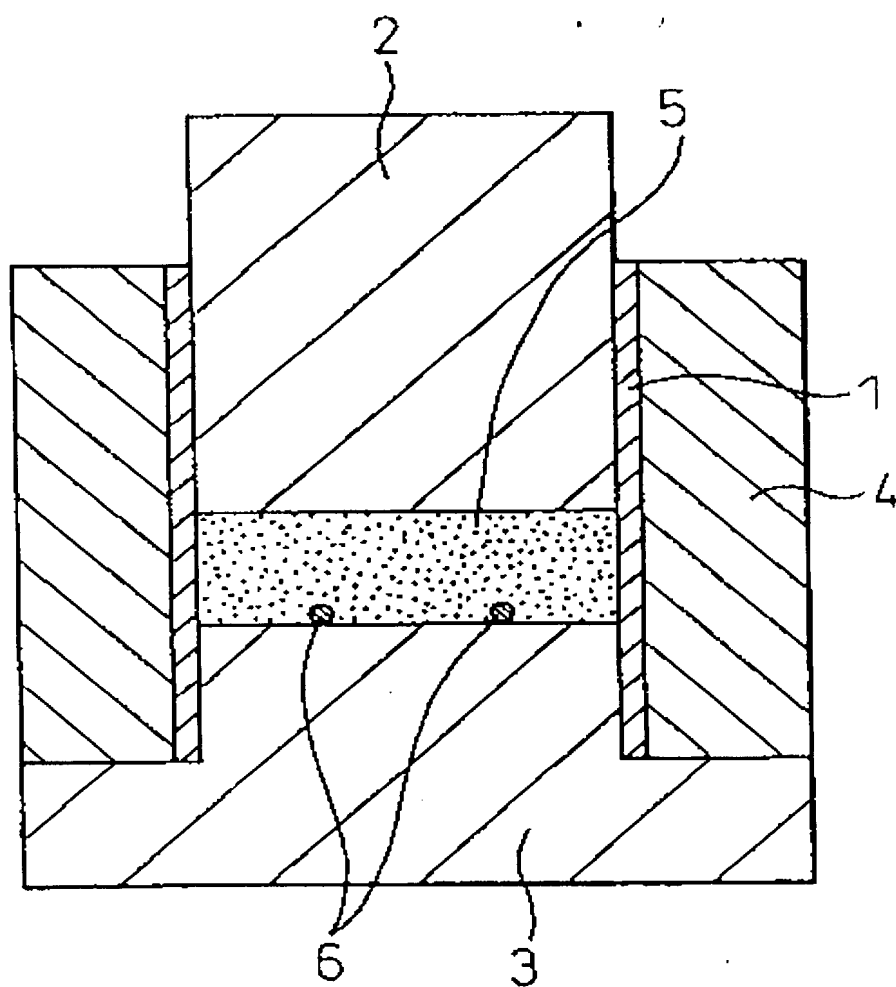


Fig. 2



(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01M 4/96

(11) 공개번호 특2001 - 0110680
(43) 공개일자 2001년12월13일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7012124
(22) 출원일자 2001년09월24일
번역문 제출일자 2001년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/01835
(86) 국제출원출원일자 2000년03월24일

(87) 국제공개번호 WO 2000/58536
(87) 국제공개일자 2000년10월05일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 인도, 가나, 감비아, 시에라리온, 짐바브웨, 그레나다, 크로아티아, 유고슬라비아, 인도네시아,

AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쑤,

(30) 우선권주장

JP - P - 1999 - 0008
1260

JP - P - 1999 - 0030 1999년03월25일 일본 (JP)
7867 1999년10월29일 일본 (JP)

(71) 출원인

쇼와 덴코 가부시키키가이샤
오하시 미츠오
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13번 9고

(72) 발명자

니시무라쿠니오
일본국카나가와켄요코하마시토츠카쿠토츠카쵸4865 - 7선베일토츠카406호
엔도모리노부
일본국카나가노켄스즈카시키타하라쵸615

(74) 대리인 하상구
하영욱

심사청구 : 있음

(54) 탄소섬유, 그 제조방법 및 전지용 전극

요약

섬유지름 $1\mu\text{m}$ 이하이며, X선회절법으로 구한 층면간격(d_{002})가 $0.335\sim 0.34\text{nm}\text{\AA}$ 의 범위내이며, 또한 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log\phi)$ ((식중, ϕ 은 탄소섬유의 직경이다.)를 만족하고, L_c 가 40nm 이하의 고결정성의 미세한 탄소섬유 및 섬유의 결정내에 붕소를 함유하는 미세한 탄소섬유. 이 미세한 탄소섬유는 기상법, 아크방전법, 레이저법 등으로 제조되는 미세한 탄소섬유를 원료로 하며, 이것에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 압축하여 바람직하게는 부피밀도를 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하고, 이것을 2000°C 이상의 온도에서 열처리함으로써 제조할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 출원은 1999년 7월 26일자로 출원된 미국특허출원 제60/145,266호에 기초하는 우선권을 주장하는 출원이다.

본 발명은 금속, 수지, 세라믹 외 각종 재료에 첨가하여, 도전성이나 열전도성을 개선하기 위해서 사용하는 필러재로서, 또 FED(필드 에미션 디스플레이)용 전자방출소재로서, 또한 각종 전지의 특성개선재료 등의 필러재로서 이용되는 미세한 탄소섬유(코일형상 탄소섬유, 기상법 탄소섬유, 위스커형상 탄소섬유, 연신탄소섬유 등의 섬유상 탄소를 포함한다) 및 그 제조방법에 관한 것이다. 또한 건전지, Pb축전지, 캐패시터나 최근의 Li이온2차전지를 비롯한 각종 전지의 양극 또는 음극에 이 미세한 탄소섬유를 첨가하여 충방전용량의 개선, 극판의 강도를 개선한 전지용 전극에 관한 것이다.

배경기술

본 발명에서의 「미세한 탄소섬유」는 일반적으로 탄화수소의 열분해에 의한 기상법으로 제조되고 있다. (특개평7-150419호 공보, 특개평5-321039호 공보, 특개소60-215816호 공보, 특개소61-70014호 공보, 특공평5-36521호 공보, 특공평3-61768호 공보 등) 그 섬유는, 직경이 통상 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 정도이다. 그러나, 지름이 $0.01\mu\text{m}$ 이상이면, 기상법의 탄소섬유와 같은 동심원상, 나이트상의 구조를 갖는 카본나노튜브나 카본나노섬유도 포함된다.

미세한 탄소섬유는 금속, 수지, 세라믹 등으로의 충전재(필러)로서의 용도가 제안되고 있다. 특히 최근 소형의 휴대전화, 비디오카메라, 노트북 컴퓨터 등의 포터블기기의 발전이 현저하고, 그것에 사용하는 전원으로서 Li이온 2차전지(Li전지)를 비롯한 소형의 2차전지의 수요가 급격히 신장하고 있고, 그 전지의 필러로서의 용도가 검토되고 있다.

Li전지의 전극에 사용되는 음극용 탄소재료는, 통상 각종의 하드카본, 메소페이즈카본마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈피치카본화이버(MPCF), 인조흑연, 각종 코크스, 또한 천연흑연 등이다. 또한 이들 음극재에 피치계 등의 탄소섬유나 기상법 탄소섬유를 첨가하는 것도 제안되어 있다. 또 양극에는 도전성 부여제로서, 흑연미분이나 카본블랙 등도 이용되고 있다.

Li전지의 음극은 충방전시 리튬이온의 인터칼레이션(삽입) 및 디인터칼레이션(방출)이 행해진다. 흑연은 층상구조를 하고 있고, 반응물질(예컨대 Li)이 층간을 밀면서 삽입하는 반응(인터칼레이션)을 발생하기 쉽다. 그 반응물질이 층간에 들어간 생성물을 층간화합물(Graphite Intercalation Compounds)라고 한다. 또한, 이 층간화합물은 반응물질을 방출(디인터칼레이션)해서 용이하게 원래의 흑연으로 되돌아간다. 미세한 탄소섬유는 도전성이나, 열전도성이 뛰어난 재료이며, 또한, 인터칼레이션능력을 보유하기 때문에, 첨가하더라도 전지의 용량을 낮추는 일은 없고, 음극재의 첨가제로서 주목받고 있다.

Li전지의 고용량화에는 이 인터칼레이션능력을 올리는 것이 제일이다. 인터칼레이션능력을 올리기 위해서는 일반적으로 탄소재료의 흑연화도, 즉 결정성을 높이는 것이 필요하게 되고, 미세한 탄소섬유에 대해서도 같다.

납축전지의 음극은 원래 도전성이 나쁜 물질로 구성되어 있고, 그 음극의 도전성을 향상시키기 위해서 카본블랙, 흑연 미립자, 탄소섬유 등의 탄소재료를 첨가할 수 있고, 이 경우도 도전성이 높은 것이 바람직하다. 이러한 탄소재료의 결정성을 향상시키기 위해서는, 통상, 고온으로 처리하는 흑연화방법이 이용되고 있다.

한편, 평균섬유지름이 작은, 특히 $1\mu\text{m}$ 이하와 같은 미세한 탄소섬유는, 부피밀도가 작고 충전성이 향상되지 않기 때문에, 전극중에 이 탄소섬유를 대량 첨가하면, 전극밀도가 저하한다. 따라서 통상은 20질량%이하, 바람직하게는 10질량%이하밖에 첨가되어 있지 않다. 그 때문에 이 섬유에 관해서는 결정성을 향상해도 큰 첨가효과는 기대할 수 없다라고 생각되고, 이러한 미세한 탄소섬유의 결정성을 향상시키도록 하는 시도는, 고온에서 열처리하는 것 이외에는 검토되어 있지 않다.

그 때문에, 종래 사용되고 있는 미세한 탄소섬유는 X선회절법으로 구한 결정층면간격(d_{002})는 3.385\AA 보다 크고, 결정성도 그다지 발달하지 않았다.

또한, 고용량화의 요구에 따라, 대량의 전류를 충방전하기 위해서 전극의 전기저항이 낮은 재료가 요구되고 있다.

전극의 저항치를 내리기 위해서, 각종 도전부여재의 첨가가 검토되고 있지만, 기상법 탄소섬유를 주로 하는 섬유상 물질의 펄러가 유효함이 알려지고 있다. 그 이유는,

- 1) 미세한 섬유물질은 100이상의 애스펙트비를 가지며, 도전패스가 길다라는 것,
- 2) 기상법 탄소섬유는 결정성이 좋고, 도전성이 우수하다는 것,
- 3) 기상법 탄소섬유자체도 충방전능력을 가지며, 첨가하더라도 Li전지의 용량의 저하를 일으키지 않는다 등이다.

그러나, 종래 시판되고 있는 $1\mu\text{m}$ 이하의 지름을 갖는 미세섬유물질의 도전성은 0.8g/cm^3 의 밀도상태에서 평가한 경우, 본체저항으로서 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 가 한계이며, 이것보다 낮은 저항치를 갖는 재료는 없었다.

최근의 전지의 충방전용량의 향상을 위해, 음극재의 결정성을 향상시켜 용량을 높이게 되면, 음극재뿐만 아니라, 또한 첨가재에 대해서도 방전용량이 높은 재료가 요구되게 된다. 따라서, 그 첨가재의 카본재료에 관해서도 결정성을 올리는 것이 아무래도 필요하다.

그래서, 이 미세한 탄소섬유의 결정성을 올릴 필요에 따라, 3200°C 의 고온까지 열처리온도를 올려 결정성을 향상시키는 것을 검토했다.

그러나, 지름이 약 $0.15\mu\text{m}$ 정도의 미세한 탄소섬유(기상법 탄소섬유)는 3000°C 이상의 온도로 가열하더라도 층면간격(d_{002})의 격자정수는 0.3385nm 보다 작게 하는 것은 불가능했다.

동시에, 도전성에 관해서도, 밀도가 0.8g/cm^3 일 때의 분체저항으로서 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 가 한계점이었다. 따라서 보다 결정이 발달하고 저저항의 것이 요구되고 있다.

그 원인은 기상법 탄소섬유는 섬유지름이 매우 가는 것에 추가로 동심원상의 결정으로, 중심부에 중공상 또는 아몰화스한 부분을 갖는 특수한 구조이기 때문이라고 생각된다. 또한 섬유지름이 1미크론이하와 같이 가늘어지면 중심부에 가까워 질수록 구조적으로 탄소의 육각구멍평면을 작은 지름으로 원통형으로 말아 넣는 것은 어렵게 되고, 결정화하기 어렵게 된다고 생각된다. 따라서, d_{002} 의 값은 섬유지름에 의존하고 있다. 예를 들면, 지름이 약 $0.15\mu\text{m}$ 의 섬유에서는 0.3385nm , $0.05\mu\text{m}$ 에서는 0.3400nm , 약 $0.02\mu\text{m}$ 에서는 0.3415nm , 약 $0.01\mu\text{m}$ 이하에서는 0.3420nm 이 한계였다. 이것보다, 약 $0.15\mu\text{m}$ 의 섬유에서는 d_{002} 의 층간거리는 0.3385nm 정도가 한계이고, 3000°C 이상으로 가열처리해도 d_{002} 를 이것보다 작게 할 수는 없었다.

따라서, 결정성을 높이고, d_{002} 를 0.3385 보다 작게 하기 위해서는 열처리만으로는 불충분하고, 별도의 방법도 추가해서 결정성을 향상시키는 방법을 개발해야 한다.

본 발명은, 종래 얻어지지 않은 높은 결정성을 가지며, 또한 도전성이 좋은 미세한 탄소섬유를 개발하는 것 및 그 섬유를 필러로서, 보다 성능이 높은 전지용전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해서 우선 흑연화촉매(흑연화를 위한 조제 또는 첨가물이라고 불리는 경우도 있다. 이하, 간단히 「흑연화촉매」 또는 「촉매」라고 한다.)에 착안했다.

지금까지, 흑연화촉매를 이용하여, 지름이 1nm 이하의 미세한 탄소섬유의 물성을 제어하는 시도는 행해지지 않았다. 또한, 이러한 특수한 결정구조를 가지는 미세한 탄소섬유가 흑연화촉매를 이용하는 방법으로 어디까지 결정성을 향상할 수 있을지, 또한 어떠한 특성을 가진 재료로 할 수 있을지 불분명했다.

다음에 촉매를 이용하여 섬유를 처리하는 방법에 관해서 검토했다.

본 발명은 이러한 검토의 결과 도달한 것으로, 기본적으로는 이하의 각 항의 발명으로 이루어진다.

(1) 섬유지름이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, X선 회절법으로 구한 탄소의 층면간격(d_{002})이 $0.335 \sim 0.342\text{nm}$ (또한 $0.3354 \sim 0.3420\text{nm}$)의 범위내이며 또한 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$, 바람직하게는 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$, 보다 바람직하게는 $d_{002} < 0.3441 - 0.0028(\log \phi)$ (이들 식중, ϕ 은 탄소섬유의 직경이다)를 만족하고, 결정의 C축방향의 두께(Lc)가 40nm 이하의 미세한 탄소섬유.

(2) (1)에 있어서, 라만스펙트럼의 R값이 0.5 이상, 1580cm^{-1} 의 스펙트럼의 피크반값폭이 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

(3) 섬유지름이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 미세한 탄소섬유.

(4) (1) 또는 (2)에 있어서, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 미세한 탄소섬유.

(5) (3) 또는 (4)에 있어서, 붕소의 함유량이 $0.1 \sim 3$ 질량%인 미세한 탄소섬유.

(6) (1) 내지 (5)중 어느 하나에 있어서, 탄소섬유가 직경 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$, 애스펙트비가 10 이상인 미세한 탄소섬유.

(7) (1)에 있어서, 밀도 0.8g/cm^3 으로 가압했을 때의 가압방향에 대해서 수직방향의 분체저항이 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 미세한 탄소섬유.

(8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 탄소섬유가 기상법에 의해 제조된 탄소섬유인 미세한 탄소섬유.

(9)섬유지름 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 그리고, 그 미세한 탄소섬유를 2000°C 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(10)섬유지름 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고,

그 미세한 탄소섬유의 부피밀도를 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하고, 그리고

상기 부피밀도를 유지하면서 상기 미세한 탄소섬유를 2000°C 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(11) (9) 또는 (10)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물의 첨가량이 붕소원자로서 탄소섬유에 대해서, $0.1 \sim 10$ 질량%인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(12) (9) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 직경 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$, 애스펙트비 10이상의 탄소섬유인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(13) (9) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 기상법에 의한 탄소섬유인 탄소섬유의 제조방법.

(14) (13)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가 기상법으로 성장후에 열처리를 실시한 소성품인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(15) (13)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가, 기상법으로 성장후에 열처리를 실시하지 않은 미소성품인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(16)상기 (1) ~ (8) 중 어느 하나에 기재된 탄소섬유를 함유하는 전지용 전극.

도면의 간단한 설명

도 1은 미세탄소섬유의 섬유지름과 그래파이트결정의 층간거리와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 분체저항을 측정하는 장치의 단면도이다.

실시예

본 발명의 미세한 탄소섬유는 결정성이 좋고, X선회절로 구한 탄소결정의 층면간격(d_{002})이 $0.335 \sim 0.342\text{nm}$ 이며, 결정면의 C축방향의 두께(L_c)는 400nm 이하, 보다 바람직하게는 32nm 이하이다.

도 1은 본 발명자들이 미세한 탄소섬유에 관해서, 붕소처리를 하지 않은 것과 붕소처리를 한 것에 관해서, 층간거리(d_{002})를 측정하여, 섬유지름의 함수로서 나타낸 그래프이다. 붕소처리를 하지 않은 것은, $d_{002} = 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ (식중, ϕ 은 탄소섬유의 직경이다.)로 나타내어지는 층간거리(d_{002})보다 크지만, 붕소처리한 것은 이 식으로 나타내어지는 층간거리(d_{002})보다 실질적으로 작게 되어 있다. 따라서, 본 발명의 미세한 탄소섬유는, $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$, 바람직하게는 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$, 보다 바람직하게는 $d_{002} < 0.3441 - 0.0028(\log \phi)$ (이들 식중, ϕ 은 탄소섬유의 직경이다.)로 나타내어지는 층간거리(d_{002})를 갖는다고 규정할 수 있다.

또, 본 발명자들의 검토에서는, 붕소처리하지 않고는 도 1에 나타낸 탄소결정의 층면간격(d_{002}) $= 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ 보다 작게 할 수는 없었지만, 가령 붕소처리하지 않고 그와 같은 작은 d_{002} 를 실현할 수 있다해도, 그것은 특수한 처리에 의하거나 혹은 어려운 조건의 실현 또는 제어에 의해서만 가능하게 되는 것으로부터, 본 발명에 따라서 붕소처리하는 것에 의해 본 발명의 범위내의 작은 층면간격(d_{002})을 보유하는 미세한 탄소섬유를 용이하게 얻을 수 있는 것의 발명으로서의 의의를 잃지 않는 것은 아니다.

또한 본 발명이 미세한 탄소섬유로서, 붕소를 함유하는 탄소섬유를 들 수 있다. 탄소섬유중의 붕소는 탄소(그래파이트)의 결정중, 결정층간에 존재하며, 또한 결정립계로서 또는 불순물로서 존재한다.

본 발명의 결정내에 붕소를 함유하는 탄소섬유는, 신규인 것이며, d_{002} 및 L_c 의 값이 상기의 범위에 한정되지 않는 것이지만, 바람직하게는 붕소를 함유하고, 또한 d_{002} 및 L_c 의 값이 상기의 범위의 것이다.

붕소를 함유하며, 또한 d_{002} 및 L_c 의 값이 상기의 범위의 섬유는 라만흡수스펙트럼의 R 값(1580cm^{-1} 의 흡수강도(IG)와 1360cm^{-1} 의 흡수강도(ID)의 비(R)= ID/IG)를 0.5이상, 또한, 1580cm^{-1} 의 스펙트럼의 피크반값폭이 $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ 로 작게 할 수 있다.

이들 섬유는 지름이 바람직하게는 $0.01\sim 1\mu\text{m}$, 애스펙트비는 섬유로서의 기능을 갖게 하기 위해서 10이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50이상이다.

섬유지름이 $0.01\mu\text{m}$ 미만이면 섬유의 강도가 약하고, 전지용의 전극이나 수지 등의 필러로서 사용한 경우에 섬유의 절단 등이 많아지고, 섬유로서의 기능이 손상되기 쉽다. 한편, 섬유는 필러로서의 첨가율(질량%)을 일정하게 한 경우, 굵어지면 그만큼 섬유의 개수가 줄어들게 되며, 필러로서의 섬유의 기능이 충분히 발휘되지 않는다. 또한 예컨대 전지용의 음극재로서의 탄소전극에는 흑연의 알맹이가 함유되어 있지만, 섬유가 굵으면, 이 입자간에 섬유가 들어가기 어렵다. 또, 섬유지름이 $1\mu\text{m}$ 보다 굵게 되면 섬유자체의 생산성이 현저히 저하하므로, 공업적으로 비용이 비싸지게 된다. 이러한 것으로부터 섬유지름은 $1\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 또한 $0.5\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다.

섬유의 길이는 특별히 제한은 없고, 그 하한은 애스펙트비(섬유길이/섬유의 직경)의 하한으로부터 정해지는 길이가 바람직하다. 섬유의 길이는 지나치게 길면 섬유의 얽힘 등에 의해 필러로서의 분산성에 문제가 생기기 때문에, 상한은 $400\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $100\mu\text{m}$ 이다. 따라서 예컨대 애스펙트비가 50이상의 경우, 섬유지름이 $0.01\mu\text{m}$ 에서는 섬유길이는 $0.5\mu\text{m}$ 이상, 지름이 $0.1\mu\text{m}$ 에서는 길이는 $5\mu\text{m}$ 이상이 바람직하다. 그 상한은 어느 것이나 바람직하게는 $400\mu\text{m}$ 더욱 바람직하게는 $100\mu\text{m}$ 이다.

본 발명의 상기한 고결정성의 미세한 탄소섬유는 미세한 탄소섬유를 붕소화합물의 존재하에서 열처리하는 것에 의해 제조할 수 있다. 이론에 구속되는 것을 의도하지 않지만 이러한 열처리에 의하면, 붕소는 탄소섬유속으로 들어가고, 그 촉매적인 작용에 의해 본 발명의 고결정성의 미세한 탄소섬유가 제조되는 것이라고 할 수 있다.

고결정화에 효과적인 미세한 탄소섬유중의 붕소의 함유량은 일반적으로는 $0.1\sim 3\text{질량}\%$, 바람직하게는 $0.2\sim 3\text{질량}\%$ 이다. 그러나 붕소는 열처리에 있어서의 섬유의 결정화시에 섬유속에 존재하면 좋고, 고결정화한 후, 얻어진 고결정성의 섬유를 더욱 고온으로 처리하는 등에 의해, 붕소가 휘산하여, 첨가량보다도 농도가 낮아져도 상관없다.

다음에 본 발명의 미세한 탄소섬유의 제조방법에 관해서 설명한다.

(출발원료로서의 탄소섬유)

본 발명의 제조방법에 있어서 출발원료로 하는 탄소섬유는, 벤젠 등의 유기화합물의 열분해에 의해 기상에서 성장시킨 미세한 탄소섬유를 이용할 수 있다. 예컨대 상기한 특개평7-150419호공보, 특개평5-321039호 공보, 특개소60-215816호 공보, 특개소61-70014호 공보, 특공평5-36521호 공보, 특공평3-61768호 공보 등의 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 섬유지름이 $0.01\mu\text{m}$ 이상이면, 같은 나이트리노를 갖는 카본나노튜브나 카본나노섬유로 불리는 미세한 섬유상 물질도 사용할 수 있다. 따라서, 아크방전법이나 레이저법 등에 의해서 제조되는 다중구조의 카본나노튜브, 카본나노섬유 등에 관해서도 사용할 수 있다.

기상성장법에 의한 미세한 탄소섬유의 제법에 관해서 간단히 말하면 시드가 되는 천이금속 또는 그 화합물, 예컨대, 철, 니켈, 코발트 등의 금속초미분, 또는 페로센 등에 기초하는 초미립자를 이용하여, 기판상에 이들 시드의 초미분 또는 초미립자를 형성하고, 이것에 탄소원료와 임의로 수소 등의 캐리어가스를 기상에서 공급하고, 고온하에서 분해시키는 것으로, 초미분 또는 초미립자를 시드로서 섬유지름 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 정도 또는 그 이상의 미세한 탄소섬유가 성장하는 것이다. 시드의 형성방법으로서, 기판(가열화로의 내벽을 기판으로 해도 좋다)상에 시드입자분산액 또는 시드원용액을 도포하여 건조하여 형성하는 방법, 페로센 등을 살포하여 형성하는 방법, 또한 페로센 등을 이용하여 철이나 그 화합물의 미립자를 유동상태에서 생성시키는 방법 등이 있고, 이와 같이 시드는 기판표면상에 형성하는 것 외에, 유동상으로 해도 좋다.

또한, 상기와 같이 기상성장법으로 생성한 미세한 탄소섬유는, 그 상태에서는 반응하여 꺼내진 아즈그론의 표면에 반응과 동시에 생성한 타르분이나 저비점성분이 다량 흡착하고 있고, 또한 활성이 높은 철의 미립자가 존재하기 때문에, 이러한 것에 대처하기 위해서 열처리에 공급한 것이어도 좋다.

그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 이 미세한 탄소섬유는, 열처리만으로는 충분한 결정성의 향상이 요구되지 않는 것을 알 수 있었다. 그래서 고결정화의 촉매(조제, 첨가물)에 관해서 검토했다. 촉매로서는 B, Al, Be, Si 등이 생각되지만, 붕소(B)가 특히 유효했다. 통상의 탄소재에 관해서는 붕소를 첨가하여 열처리하여, 결정성을 높이는 것은 여러가지 검토되고 있다. (「탄소」1996, No.172, 89 ~ 94페이지, 특개평3 - 245458호공보, 특개평5 - 251080호공보, 특개평5 - 266880호공보, 특개평7 - 73898호공보, 특개평8 - 31422호공보, 특개평8 - 306359호공보, 특개평9 - 63584호공보, 특개평9 - 63585호공보).

그러나, 지름이 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 기상법탄소섬유에 대하여, 붕소를 도입해서 특성을 개선한 예는 지금까지 없다. 그 이유는 이하에 나타내는 바와 같이 섬유가 특수한 구조를 가지며, 통상의 탄소재료와 마찬가지로의 촉매효과를 기대할 수 없다고 생각되었기 때문이다.

즉, 기상법탄소섬유는, 섬유의 절단면의 결정구조가 동심상으로 발달한 긴 파형상의 섬유이다. 섬유의 길이는, 제조조건에 따라 다르지만, 예는 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 정도의 지름의 섬유에서는 단섬유뿐만 아니라 갈라진 섬유도 대부분 존재하기 때문에 명확하게는 규정하기 어렵지만, 직선부분을 주사형 전자현미경으로 측정한 결과로는 평균이 적어도 $5\mu\text{m}$ 이상 있는 것이 대부분이다. 또한, 이 섬유는 장섬유에 추가로 갈라진 미세한 섬유를 포함하기 때문에, 긴 섬유는 물론, $5\mu\text{m}$ 정도의 짧은 섬유이더라도, 적어도 크기가 $10\mu\text{m}$ 이상, 경우에 따라서는 $100\mu\text{m}$ 이상의 큰 플록형상으로 되기 쉽다. 따라서, 집합체로서의 부피밀도는 작게 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 통상은 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 이하이다. 또한 플록형상의 입체구조를 갖고 있다.

기상법탄소섬유는, 이와 같이 통상의 탄소섬유와 다른 특이한 조직을 가지므로, 흑연화촉매와의 접촉이 어렵고, 균일하게 붕소화하기 어렵다라고 생각된다.

또한, 미세한 탄소섬유에서는, 섬유지름이 미세하게 될 수록 특히 그 중심부근에서, 탄소결정층이 만곡되어, 탄소결정의 층간거리를 작게 하여 결정성을 높인 경우에 미세한 탄소섬유를 유지할 수 있을지 어떨지, 반대로 말하면, 미세한 탄소섬유의 결정성을 붕소로 더욱 높이는 것이 가능한지 어떤지의 의문도 있었다.

그러나, 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 기상법으로 제조한 미세한 탄소섬유에 있어서도, 붕소를 촉매(조제)로서 이용하여 탄소섬유의 고결정화를 실현할 수 있었다.

본 발명에 의하면, 붕소를 도핑하기 위해서는 원료가 미세한 탄소섬유로서 도핑하기 쉽고, 그다지 결정이 발달하지 않고, 저온열처리품 예를 들면 1500°C 이하에서 열처리된 섬유를 이용하거나, 보다 바람직하게는 열처리하지 않은(아즈

그로운)상태의 탄소섬유를 이용하는 것이 바람직하다. 열처리하지 않은 섬유이어도 붕소의 촉매를 이용한 처리(붕소화 처리)시에, 최종적으로는 흑연화온도까지 가열처리되기 때문에, 결정의 미발달의 것이라도 충분히 사용할 수 있다. 2000℃ 이상, 바람직하게는 2300℃ 이상의 온도로 흑연화처리된 섬유를 이용할 수 없는 것은 아니지만, 에너지의 삭감의 면에서 생각하면 조금도 미리 흑연화해 둘 필요는 없고, 오히려 열처리하지 않은 것을 이용하여 흑연화와 동시에 촉매 작용을 시키는 쪽이 바람직하다.

원료가 미세한 섬유로서는 취급하기 쉬우므로, 미리 해쇄, 분쇄한 것을 이용할 수는 있지만, 해쇄, 분쇄는 붕소 또는 붕소화합물과의 혼합을 할 수 있을 정도로 충분하다. 즉, 붕소화처리한 후에라도 최종적으로는 해쇄, 분쇄, 분급 등의 필터화처리를 하기 때문에, 붕소화처리의 전에 필터 등으로서의 적절한 길이로 하지않더라도 좋다. 기상성장법으로 일반적으로 얻어지는 굵기(지름)0.01~1 μ m정도, 길이 0.5~400 μ m정도의 탄소섬유를 그대로 이용할 수 있다. 이들은 플록형상으로 되어 있어도 좋다. 또한, 원료섬유는 열처리한 것이어도 좋지만, 열처리온도는 1500℃이하로 할 수 있다.

(붕소 또는 붕소화합물)

붕소화처리에 사용하는 붕소 또는 붕소화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 다음과 같은 물성의 것이 적합하다. 붕소화 처리는 2000℃ 이상의 온도로 행해지기 때문에, 적어도 2000℃에 도달하기 전에 분해 등에 의해서도 증발하지 않는 물질, 예를 들면, 원소상 붕소, B₂O₃, H₃BO₄, B₄C, BN, 기타 붕소화합물을 사용하는 것이 좋다.

탄소에 붕소를 도핑할 수 있는 양은, 일반적으로는 3질량%이하이다. 따라서 배합시의 붕소 또는 붕소화합물의 첨가량은, 반응율을 고려해서 탄소량에 대하여 붕소원자환산으로 10질량%이하로 충분하다. 붕소의 사용량이 많으면 처리비용이 비싸질 뿐만 아니라, 열처리의 단계에서 용융소결하기 쉽고, 굳어지거나, 섬유표면을 피복하여, 전기저항을 상승시키는 등 필터특성을 잃게 되는 일이 있다.

미세한 탄소섬유(섬유지름 1 μ m 이하)는 3차원의 입체구조를 가지며, 플록형상을 형성하기 쉬운 뿐만 아니라, 부피밀도가 매우 작고 공극율이 매우 크다. 또한 첨가하는 붕소량은 10질량%이하, 바람직하게는 5질량%이하로 적기 때문에, 단지 둘을 혼합한 것만으로는 둘을 균일하게 접촉시키는 것은 어렵다.

붕소의 도입반응을 효율 좋게 행하기 위해서는 섬유와 붕소 또는 붕소화합물을 잘 혼합하고, 될 수 있는 한 균일하게 접촉시킨다. 그것을 위해서는, 붕소 또는 붕소화합물의 입자는 될 수 있는 한 입경이 작은 것을 사용한다. 또한, 입자가 크면 부분적으로 고농도영역이 발생하게 되며, 고결화의 원인이 될 지도 모른다. 구체적으로는 입도는 평균입경으로 100 μ m이하, 바람직하게는 50 μ m이하, 보다 바람직하게는 20 μ m이하이다.

또한, 봉산 등을 이용하는 경우는 수용액으로서 첨가하여, 미리 수분을 증발시키는 방법이나 가열과정에서 수분을 증발하는 방법도 이용할 수 있다. 수용액을 균일하게 혼합하면 수분증발후에는 붕소화합물을 섬유표면에 균일하게 부착시킬 수 있다.

기상법에 의한 미세한 탄소섬유는 먼저 말했듯이, 부피밀도가 작고, 제조된 상태의 집합체에서는 약 0.01g/cm³이하, 또한 이것을 열처리하여, 해쇄, 분쇄하여, 분급한 통상품에서도 0.02~0.08g/cm³정도이다. 따라서 본 미세한 탄소섬유는 많은 공극율을 가지기 때문에 이것을 열처리하기 위해서는 매우 용량이 큰 열처리화로가 필요하고 설비비용이 비싸게 되는 것 뿐만아니라, 생산성도 나쁘다. 따라서 통상의 탄소재료의 경우와 달리, 효율적인 방법으로 붕소를 도입하는 방법을 개발할 필요가 있다.

또한, 붕소의 도입반응을 효율적으로 반응시키기 위해서는, 탄소와 붕소의 접촉을 충분히 유지할 필요가 있다. 그것을 위해서는, 양자를 균질하게 혼합하고, 충분히 접촉시키도록 한다. 또한 열처리의 과정에서 양자가 분리하여, 농도가 편중되지 않도록 한다.

그것을 위해, 섬유와 붕소 또는 붕소화합물을 균일하게 혼합하고, 그 상태로 열처리할 수도 있지만, 바람직하게는, 고밀도화하고, 또한 그 상태를 될 수 있는 한 유지(고정화)하여 열처리한다. 그 바람직한 방법으로서, 본 발명에서는 열처리 전에, 양 원료를 혼합한 뒤, 혼합물에 압력을 가하여 압축하고, 고밀도화하여 고정화한다.

우선, 섬유와 붕소 또는 붕소화합물의 혼합은, 균일성을 유지할 수 있으면 어느 방법이라도 좋다. 혼합기로서는, 시판되는 혼합기 어느 것이나 좋지만, 미세한 탄소섬유는 플록형상으로 되기 쉽기 때문에, 이것을 해쇄하기 위해 초퍼가 부착된 헨셀믹서타입의 것이면 보다 바람직하다. 사용하는 원료섬유는 먼저 말렸듯이 제조된 채로의 것이라도, 그 섬유의 1500℃이하의 온도에서의 처리품이어도 좋다. 단지, 경제적으로도, 성능적으로도 제조된 채로의 것을 혼합하는 방법이 바람직하다.

탄소섬유와 붕소 또는 붕소화합물의 혼합물을 고밀도화하여 양자가 분리되기 쉽지 않도록 고정화하는 방법으로서, 성형법, 제립법, 또는, 혼합물을 도가니에 넣어 일정한 형상으로 압축하여, 채워넣는 방법 등 어느 방법이라도 좋다. 또한 성형법의 경우, 성형체의 형상은 원형상은 원기둥형상, 판형상이나 직방체 등 어느 형상이어도 좋다.

고밀도화하고, 고정된 혼합물의 부피밀도는 0.05g/cm³이상, 바람직하게는 0.06g/cm³이상이다.

혼합물을 압축하여 성형체로 한 후, 압력을 개방하면 다소 용적이 팽창되고, 부피밀도가 내려 가는 일도 있지만, 그 경우는 압축시의 부피밀도를 압력개방후의 고정화의 부피밀도가 0.05g/cm³이상으로 되도록 한다. 또한 섬유를 용기에 넣는 경우도, 처리효율을 올리기 위해서, 가압판 등을 이용하여 부피밀도가 0.05g/cm³ 이상이 되도록 압축하거나 또한 압축한 채로 열처리할 수도 있다.

이렇게 하여 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 또한 부피밀도를 높인 섬유는 다음에 열처리한다.

붕소를 탄소의 결정내에 도입하기 위해서 필요한 처리온도는 2000℃ 이상, 바람직하게는 2300℃이다. 처리온도가 2000℃로 되지 않으면 붕소와 탄소와의 반응성이 나쁘고, 붕소의 도입이 어렵다. 또한, 붕소의 도입을 일층 촉진하고, 또한 탄소의 결정성을 향상시켜서, 특히 지름이 약 0.15μm 정도의 섬유에서 d₀₀₂를 0.3385nm이하로 하려면 2300℃ 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 열처리온도의 상한은 특별히 제한은 없지만, 장치 등의 제한으로부터 3200℃정도이다.

사용하는 열처리화로는 2000℃ 이상, 바람직하게는 2300℃ 이상의 목적으로 하는 온도를 유지할 수 있는 화로이면 좋고, 통상의, 아치손로, 저항로, 고주파로 외의 어느 장치이어도 좋다. 또, 경우에 따라서는, 분체 또는 성형체에 직접 통전해서 가열하는 방법도 사용할 수 있다.

열처리의 분위기는 비산화성의 분위기, 바람직하게는 아르곤 등의 희소가스분위기가 필요하다. 열처리의 시간은, 생산성의 면에서는 가능한한, 짧은 쪽이 바람직하다. 특히 장시간가열하면, 소결되어 굳어지게 되므로, 제품수율도 악화한다. 따라서, 성형체 등의 중심부의 온도가 목표온도로 도달한 후, 1시간이하의 유지시간으로 충분하다.

이 처리에 의해서 본 발명의 탄소섬유의 d₀₀₂를 처음으로 0.3420nm이하로 할 수 있고, 결정성을 향상시킬 수 있었다. 그런데, Lc(X선해석법에 의한 탄소의 결정성의 C축방향의 층의 두께)는 40nm이하, 더욱 바람직하게는 32nm이하에 머물고, B를 첨가하지 않는 열처리품과 그다지 변하지 않는 것이 분명하게 되었다. 통상의 이흑연화성 탄소재료는, 흑연화한 d₀₀₂가 작게 되면 Lc는 커지는 것이 통례이지만, 본 발명의 0.2μm 정도의 섬유의 경우에는 Lc는 커지지 않고, 40nm이하이며, B를 첨가하지 않는 경우와 동등했다. 즉, d₀₀₂는 작게 되지만, Lc는 크게 변화하지 않는 것이 특징이다.

또한, 통상의 기상법탄소섬유는 가열에 따라서 라만스펙트럼의 1580cm⁻¹의 피크가 높아지고, 1360cm⁻¹의 피크가 감소하고, 즉 R값은 작아지며, 흑연화와 동시에 최종적으로 0.1~0.2정도까지 내려 가지만, 본 발명의 붕소처리품으로서, R값이 0.5이상, 0.7~0.8정도였다.

또한, 1580cm^{-1} 의 피크가 높아지는 동시에, 그 반값폭은 $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ 까지 좁아졌다.

이들, d_{002} 의 감소, 1580cm^{-1} 의 피크의 높아짐에 따라서, 도전성도 향상되며, $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 이하, 구체적으로는 $0.003\Omega\cdot\text{cm}$ 의 값이 얻어졌다.

그런데, 압축성형 등을 하여 고밀도화한 섬유는 열처리하면, 일부분이 소결하고, 통상품과 마찬가지로 블록형으로 되었다. 따라서, 그 상태에서는 전극 등에 첨가하거나, 전자방출가능재에 사용하는 것은 불가능하므로 성형체를 해쇄하고, 필터재로서 적당한 형태로 하지 않으면 안된다.

그 때문에, 이 블록을, 해쇄, 분쇄, 분급해서 필터재로서 적합하도록 처리하는 동시에, 비섬유물을 분리한다. 그 때에 지나치게 분쇄하면 필터성능이 저하하고, 또한 분쇄가 불충분하면 전극재와의 혼합이 잘 되지 않고, 첨가효과가 나오지 않는다.

필터로서 바람직한 형태로 하기 위해서는, 열처리후의 블록형상의 것을 먼저, 2mm 이하의 크기로 해쇄하고, 다시 분쇄기로 분쇄한다. 해쇄기로서는 통상 사용되는 아이스크러셔나 로트플렉스 등의 해쇄기를 사용할 수 있다. 분쇄기로서는, 충격형의 분쇄기인 펄펄라이저나 자유분쇄기, 또한, 마이크로제트 등의 분쇄기를 사용할 수 있다. 비섬유물을 분리하는 분급은 기류분급등으로 행할 수 있다. 분쇄분급조건은, 분쇄기의 종류나, 조작조건에 따라 다르지만, 필터특성을 발휘시키기 위해서는, 섬유의 길이가 $5\sim 400\mu\text{m}$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 에스펙트비는 바람직하게는 10이상, 더욱 바람직하게는 50이상이다.

이 섬유를 분쇄분급후의 부피밀도로 나타내면 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이며 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 바람직하게는, $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이며 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 더욱 바람직하게는 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이며 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 이하이다. 부피밀도가 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 되면, 굵기에 따라서는 섬유의 길이가 $5\mu\text{m}$ 이하와 같이 짧아지며 필터효과가 저하한다. 또한 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 보다 작으면 섬유가 지름에 따라서는 $400\mu\text{m}$ 를 초과하는 긴 것으로 되며, 필터로서의 막힘이 나빠진다. 부피밀도는 용기에 섬유를 충전하여, 진동시켜, 부피가 거의 일정하게 도달했을 때의 체적과 질량으로부터 구한 태핑부피밀도이다.

본 발명의 미세한 탄소섬유는, 전지용 전극에 첨가하여, 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 전지로서는, 리튬전지, 납축전지, 폴리머전지, 건전지 등의 전극판의 도전성을 향상하거나, 인터칼레이션능력을 필요로 하는 전지를 들 수 있다. 본 발명의 미세한 탄소섬유는, 결정성이 우수하며, 도전성이 좋기 때문에, 이들 전지의 도전성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 리튬전지에서는 음극용 탄소재료로서의 인터칼레이션능력이 크기 때문에 충방전용량을 증가시킬 수 있다. 특히 d_{002} 가 3.3420nm 이하, L_c 가 40nm 이하의 미세한 탄소섬유는 상기의 효과가 크지만, 붕소 함유의 탄소섬유는 d_{002} 및 L_c 의 값이 상기의 범위밖에서도, 붕소를 함유하지 않는 미세한 탄소섬유에 비해 결정성이 좋고 도전성이 높으므로, 상기의 용도로 사용할 수가 있다.

전극층에의 미세한 탄소섬유의 첨가량은, $0.1\text{질량}\%$ 이상으로 $20\text{질량}\%$ 이하의 범위가 바람직하다. 첨가량이 $20\text{질량}\%$ 보다 커지면 전극층의 탄소의 충전밀도가 작아지고, 전지로 했을 때의 충방전용량이 저하한다. 또한, $0.1\text{질량}\%$ 보다 적어지면 첨가효과가 적다.

미세한 탄소섬유를 첨가하여 전극으로 하기 위해서는, 예컨대 리튬전지의 음극은 흑연분말이나 메소퓨즈카본마이크로비즈(MCMB) 등이 이용되지만, 이것에 미세한 탄소섬유 및 바인더를 첨가하여, 충분히 혼련해서 섬유를 뿜 수 있는 한 균일하게 분산하도록 한다.

(실시예)

이하 실시예에 의해 구체적으로 설명하여, 또한 전극의 필터로서의 효과를 밝힌다.

미세한 탄소섬유의 고결정화

(실시예1)

출발원료인 미세한 탄소섬유는, 천이금속을 함유하는 유기화합물의 존재하에 벤젠을 열분해하는 공지의 방법(예컨대 특개평 7 - 150419호공보)로 얻은 기상법탄소섬유를 다시 1200℃로 열처리했다. 이 플록형상으로 집합한 섬유를 해쇄하고, 부피밀도를 0.02g/cm³, 섬유의 길이를 10~100μm로 했다. 섬유의 굵기(지름)는 대부분이 0.5μm이하(SEM사진에서 관찰한 평균적인 지름은 0.1~0.2μm)였다. 이 섬유의 X선회절에 의한 층면간격(d_{002})은 3.3407nm, Lc는 5.6nm였다.

이 섬유 2.88kg에 평균입경15μm의 B₄C분말을 120g첨가하고, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 용량 50리터의 원통형상의 흑연도가니에 채워넣고, 압축하여 부피밀도를 0.075g/cm³로 했다. 흑연제의 가압판으로 압축한 채로 뚜껑을 덮어, 아치손로에 넣어 가열처리를 했다. 이 때의 온도는 2900℃이며, 2900℃로 될 때까지의 가열시간은, 60분간이다.

가열처리후 냉각하여, 도가니로부터 섬유를 꺼내고, 약 2mm정도로 해쇄한 후 뱅텀밀로 분쇄하고, 그 후 비섬유형상물을 기류분급으로 분리했다.

얻어진 섬유의 굵기는 변하지 않지만, 길이는 5~30μm이며, 부피밀도는 0.04 g/cm³였다. 이 섬유의 붕소함유량, X선회절에 의한 d_{002} , Lc의 값을 표 1에 나타낸다. B₄C를 첨가하지 않고 상기와 동일한 2900℃로 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예1에 나타낸다.

(실시예2)

실시예1과 동일하게 얻은 탄소섬유를 해쇄하고, 계속해서 분쇄하여 부피밀도를 0.05g/cm³로 했다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분 10~50μm, 굵기는 SEM사진으로 관찰한 평균적인 지름으로 0.06μm였다. 이 섬유 150g에 평균입경 10μm의 B₄C 6g를 첨가하여, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 실린더상의 성형기에 장착하고, 가압하여 직경 150mm의 원기둥체로 성형했다. 성형후의 부피밀도는 0.087g/cm³였다.

이 성형체를 흑연을 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤기류 중, 2800℃로 60분간 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 꺼내어, 유발로 간단히 2mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄하여, 기류분급해서 얻어진 B도프품의 부피밀도는 0.046g/cm³였다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분 5~20μm였다.

이 섬유의 붕소함유량, X선회절에 의한 d_{002} , Lc의 값을 표 1에 나타낸다. B₄C를 첨가하지 않고 상기와 마찬가지로 2800℃에서 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예2에 나타낸다.

(실시예3)

출발원료인 미세한 탄소섬유는, 실시예1과 동일한 천이금속을 함유하는 유기 화합물의 존재하에 벤젠을 열분해하는 공지의 방법으로 얻은 이 탄소섬유를 열처리하지 않고 그대로 해쇄하고, 부피밀도를 0.01g/cm³로 했다. 섬유의 굵기는, 대부분이 0.13μm이하였다. 이 섬유 200g에 평균입경19μm의 B₄C 8g를 첨가하여, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 실린더형상의 성형기에 장착하고, 가압하여 직경 150mm의 원기둥체로 성형했다. 성형후의 부피밀도는 0.07g/cm³였다.

이 성형체를 흑연을 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤기류중에 2800℃에서 60분 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 거내고, 유발에서 간단히 2 mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄하고, 기류분급하여 얻어진 붕소 도프품의 부피밀도는 0.03g/cm³였다.

이 섬유의 붕소함유량, X선회절에 의한 d_{002} , Lc의 값을 표1에 나타낸다. B₄C를 첨가하지 않고 상기와 마찬가지로 2800℃에서 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예3에 나타낸다.

[표 1]

	붕소함유량(질량%)	d_{002} (nm)	Lc(nm)
실시예1	1.03	0.3380	29.0
비교예1	-	0.3387	31.8
실시예2	1.10	0.3381	25.0
비교예2	-	0.3398	26.9
실시예3	1.57	0.3382	31.1
비교예3	-	0.3401	21.7
실시예4	1.02	0.3395	25.4
비교예4	-	0.3405	21.6
실시예5	0.93	0.3376	29.9
비교예5	-	0.3383	30.5

(실시예4)

실시예1과 마찬가지로 해서 얻은 탄소섬유를 해쇄하고, 계속해서 분쇄해서 부피밀도를 0.02g/cm³로 했다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분 10~50μm, 굵기는 평균으로 약 0.04μm였다. 이 섬유 3000g에 평균입경 15μm의 B₄C 120g을 첨가하고, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 내경 100mm, 내부길이 150mm의 흑연도가니에 88g 채워넣었다. 이 때의 부피밀도는 0.08g/cm³였다.

이 도가니에 뚜껑을 덮어 카본저항화로에 넣어 아르곤기류속, 2800℃에서 60분간 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 꺼내어, 유발에서 간단히 2mm이하로 해쇄했다. 또한 밴텀밀로 분쇄하고, 기류분급해서, 얻어진 붕소(B)도프품의 부피밀도는 0.04g/cm³였다. 또한, 붕소의 분석결과로부터, 섬유의 결정중에 1.02%의 붕소가 도입된 것을 알 수 있었다. 마찬가지로, 표 1에 d_{002} , Lc의 측정값을 나타낸다. (d_{002} = 0.3395nm, Lc = 25.4nm). 또, 같은 공정에서 B₄C를 첨가하지 않은 것에 대한 d_{002} , Lc의 값을 표1의 비교예4에 나타낸다. (d_{002} = 0.3405, Lc = 21.6nm).

다음에, 얻어진 섬유의 분체저항을 측정했다. 측정방법은 본 발명자가 개발한 다음에 나타낸 방법이다.

본 측정셀은, 도 2에 나타내는 바와 같이 10mm×50mm각으로 깊이가 100mm의 셀(4)과 압입을 위한 압축로드(2) 및 수용기(3)로 이루어진다. 셀에 일정량의 분체를 넣어, 상부로부터 압축로드(2)에 압력을 가하여 분체를 압축해 간다.

그리고, 압력과 부피를 측정하면서, 순차 가압방향과 수직의 방향으로 설치된 전극(1)으로부터 전류 100mA를 흘리고, 수용기로부터 나온 2개의 측정단자(6)의 10mm사이의 전압(E) (V)을 읽고, 이하의 식으로부터 저항값(R)Ω·cm을 계산한다.

$$R = E / 100 (\Omega \cdot \text{cm})$$

분체저항은 밀도에 의해서 다르기 때문에, 그 평가는 일정밀도의 값으로 비교한다. 본 측정에서는 분체밀도가 0.8g/cm³일 때의 값으로 비교한다.

이 결과를 표2에 나타낸다.

이 때의 생성물의 d_{002} 를 측정한 결과, 0.3395nm이며, Lc는 25.4였다.

또, 참고를 위해 같은 공정에서 B₄C를 첨가하지 않은 것에 대한 저항값을 표 2의 비교예9에 나타낸다.

(실시예5)

실시예1와 같은 제조에 의한 기상법탄소섬유로 실시예4보다 지름이 큰 $0.2\mu\text{m}$ 의 것을 1300°C 에서 열처리하여 해쇄해서 부피밀도를 0.05g/cc 로 했다. 이 섬유 150g 에 평균입경 $10\mu\text{m}$ 의 B_4C 6g 을 헨셀믹서로 투입하여 혼합했다. 이 분체를 내경이 $150\phi \times 400\text{mm}$ 의 실린더와 가압장치를 이용하여 $150\phi \times 100\text{mm}$ 의 원기둥체로 성형했다. 이 때의 부피밀도는 0.030g/cm^3 였지만, 이것을 실린더안에 채워넣음으로써, 0.08g/cm^3 까지 압축했다.

이 성형체를 흑연히터를 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤분위기속에서 승온속도 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열처리했다. 이 때의 가열 온도는 2800°C 였다.

열처리후, 섬유를 꺼내고, 유발에서 가볍게 4mm 이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄, 분급후의 부피밀도는 0.03g/cm^3 였다 또한, 붕소의 분석결과로부터 섬유의 결정속에 0.93% 의 붕소를 도입할 수 있음을 알 수 있었다.

얻어진 분체의 저항을 표 2에 나타낸다.

동시에 실시예5의 d_{002} 를 합쳐서 나타내지만, 실시예4와 같은 저하가 보였다. 또한, L_c 는, 29.9nm 였다. 또, 참고하기 위해 동일한 공정에서 B_4C 를 첨가하지 않은 것에 대한 d_{002} , L_c 를 표 1의 비교예5에 나타낸다.

[표 2]

	분체저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	d_{002} (nm)
비교예9(B첨가하지 않음)	0.013	0.3388
실시예4의 섬유	0.003	0.3395
실시예5의 섬유	0.002	0.3376

필러효과의 확인

(실시예6)

본 섬유를 음극용 탄소재에 첨가했을 때의 분체저항이 정말로 저하할 수 있는가를 검토하기 위해서, 시판의 흑연입자(평균 $10\mu\text{m}$)에 실시예4의 본 발명품을 첨가하여, 첨가량과 분체저항의 관계를 측정하여 구했다. 또한, 비교예3의 B가 첨가되어 있지 않은 섬유를 첨가했을 때의 첨가량과 분체저항의 관계를 측정하여 구했다.

섬유를 첨가하지 않을 때, 3%첨가, 5%첨가, 10%첨가일 때의 각각의 저항치를 표 3에 나타낸다. 또, 분체저항의 측정 방법은, 실시예4와 마찬가지로, 측정에 있어서의 부피밀도는, 전극과 동등한 밀도로 비교하는 편이 바람직하기 때문에, 1.5g/cm^3 의 밀도일 때의 저항값이다.

다음에 상기의 섬유의 리튬전지의 전극으로서의 실시예를 나타낸다.

(실시예7)

우선, 섬유자체(100%)로 전극을 구성하여, 본 발명의 섬유에 의한 효과를 조사했다.

상기 실시예1,2 및 3, 비교예1, 2 및 3의 섬유에 PVDF(폴리비닐리덴플로라이드)를 3질량% 첨가하고, 니켈메쉬상에 압착하여 작용극(음극)으로 하고, Li급속을 대상극으로 해서 전지의 성능을 측정했다. 전해액은 1몰의 LiPF_6 을 용해한 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 양자의 배합비가 체적비로 1:1의 용매를 이용했다. 전지의 평가시의 전류밀도는 0.2mA/g 으로 했다.

이들 전지의 방전용량을 측정한 결과를 표 4에 나타낸다.

다음에 이 섬유를 첨가한 전극의 실시예를 나타낸다.

(실시예8)

전극의 음극재가 되는 탄소재료에는, 피치코스를 3000℃에서 열처리한 평균입경 16 μ m의 흑연화입자를 이용했다. 이 흑연화입자는 열처리시에 붕소를 첨가한 것(GB)과, 붕소를 첨가하지 않는 것(G1)을 사용했다. GB의 붕소함유량은 0.98질량%이다.

극판은, 이들의 GB 또는 G1의 단독, 및 GB 또는 G1에 실시예1 또는 비교예1의 섬유를 각각 5질량% 첨가한 것에, 3질량%의 PVDF를 첨가하여 슬러리화하여, 니켈메쉬상에 압착하여 제작했다. 전해액, 대상극 및 전류밀도는 상기에와 마찬가지로 했다. 방전용량의 측정결과를 표4에 나타낸다. 참고예 1 및 2는 상기의 GB,G1을 단독으로 전극을 구성한 것이다. 표중의 방전용량의 계산값은 G1 또는 GB 95질량%의 방전용량과 탄소섬유 5질량%의 방전용량을 그 비율에 따라서 가성적으로 합산한 것이다.

실시예6

섬유첨가(%)	분체저항($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	B가 첨가되지 않은 섬유	B가 첨가된 섬유
0	0.06	-
3	0.05	0.01
5	0.035	0.007
10	0.025	0.004

[표 4]

	전극재료	방전용량(mA h/g)(실측값)	방전용량(mA g/g)(계산값)	좌측의 실측값과 계산값의 차
실시예7 - (1)비교예7 - (1)	실시예1의 섬유	3112753052		
실시예7 - (2)비교예7 - (2)	실시예2의 섬유	72308269		
실시예7 - (3)비교예7 - (3)	실시예3의 섬유			
참고예1(B첨가품)	참고예2	319280		
실시예8 - (1)비교예8 - (1)	GB+실시예1의 섬유 5질량%GB+비교예1의 섬유 5질량%	332321	319317	134
실시예8 - (2)비교예8 - (2)	G1+실시예1의 섬유 5질량%G1+비교예1의 섬유 5질량%	292282	282280	102

표 4로부터 알 수 있듯이 음극재가 되는 탄소재료에 미세한 탄소섬유를 첨가하여, 리튬전지의 전극(음극)으로 하면 방전용량이 음극재 및 미세한 탄소섬유자체가 갖는 방전용량으로부터 계산한 값보다 높은 것이 판명되었다. 특히 미세한 탄소섬유로서 붕소를 첨가하고, 고온에서 처리하여, 결정성을 높인 섬유의 경우 특히 이 효과가 높다. 즉, 음극재의 탄소재료에 붕소함유된 미세한 탄소섬유를 첨가하면, 이유는 정확하지 않지만, 분명히 상승효과가 있고, 특히 고결정성의 미세한 탄소섬유의 경우 현저한 상승효과가 있는 것이 밝혀졌다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 미세한 탄소섬유로서, 종래 얻어지지 않았던 고결정성의 탄소섬유 및 붕소를 함유하는 탄소섬유이다. 고결정성이므로 도전성이나 열전도성이 우수하며, 수지, 세라믹스, 금속 등의 필러로서 우수한 것이다.

특히 전지나 캐패시터의 전극의 필러로서 첨가하면 미세하므로 첨가량이 적더라도 분산효율이 높고, 큰 효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 미세한 탄소섬유는 리튬이온의 인터칼레이션능력이 크고, 적은 첨가량이어도 방전용량을 높일 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

섬유지름이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, X선 회절법으로 구한 탄소의 층면간격(d_{002})이 $0.335\sim 0.342\text{nm}$ 의 범위내이며 또한 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log\phi)$ (식중, ϕ 는 탄소섬유의 직경이다.)를 만족하며, 결정의 C축방향의 두께(L_c)가 40nm 이하인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 2.

제1항에 있어서, 탄소의 층면간격(d_{002})이 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log\phi)$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 3.

제1항에 있어서, 라만스펙트럼의 R값이 0.5이상, 1580cm^{-1} 의 스펙트럼의 피크반값폭이 $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 4.

섬유지름이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 6.

제5항에 있어서, 붕소의 함유량이 0.1~3질량%인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 7.

제5항에 있어서, 탄소섬유가 직경 $0.01\sim 1\mu\text{m}$, 애스펙트비가 10이상인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 8.

제7항에 있어서, 밀도 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가압했을 때의 가압방향에 대해서 수직방향의 분체저항이 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 9.

제5항에 있어서, 탄소섬유가 기상법에 의해 제조된 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 10.

섬유지름 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 그 미세한 탄소섬유를 2000°C 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11.

섬유지를 1 μ m이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고,

그 미세한 탄소섬유의 부피밀도를 0.05g/cm³이상으로 하고,

상기 부피밀도를 유지하면서 상기 미세한 탄소섬유를 2000℃이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물의 첨가량이 붕소원자로서 탄소섬유에 대해서, 0.1~10질량%인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 직경 0.01~1 μ m, 애스펙트비 10이상의 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 기상법에 의한 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가 기상법으로 성장후에 열처리를 실시한 소성품인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 16.

제14항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가, 기상법으로 성장후에 열처리를 실시하지 않은 미소성품인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 17.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 18.

제5항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 19.

제6항 또는 제7항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 20.

제8항 또는 제9항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 21.

제17항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 22.

제18항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 23.

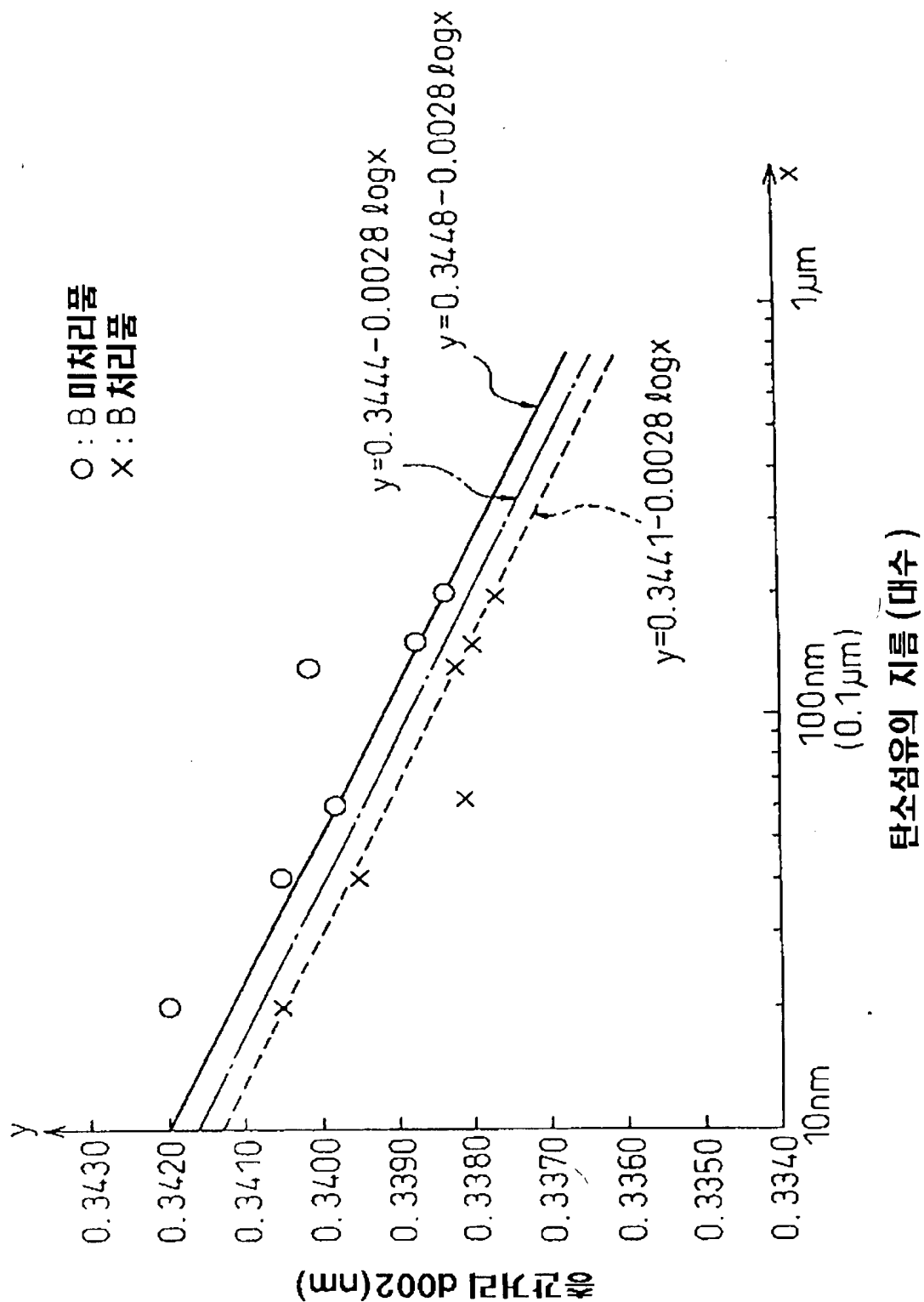
제19항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 24.

제20항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

도면

도면 1



도면 2

